



Titre: Quantification d'odeurs à l'aide de nez électroniques et de réseaux de neurones artificiels
Title:

Auteur: Guillaume Hudon
Author:

Date: 1999

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Hudon, G. (1999). Quantification d'odeurs à l'aide de nez électroniques et de réseaux de neurones artificiels [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal].
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/8858/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/8858/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche:
Advisors:

Programme: Unspecified
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**QUANTIFICATION D'ODEURS À L'AIDE DE NEZ ÉLECTRONIQUES ET DE
RÉSEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS**

GUILLAUME HUDON

**DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)**

AOÛT 1999



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-53580-0

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

QUANTIFICATION D'ODEURS À L'AIDE DE NEZ ÉLECTRONIQUES ET DE
RÉSEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS

Présenté par : HUDON Guillaume

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. KLVANA Danilo, Ph.D., président

M. GUY Christophe, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. HÉROUX Martin, M.Sc.A., membre

À mes parents

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier sincèrement mon directeur de projet, le Professeur Christophe Guy, pour ses conseils pertinents et sa disponibilité ainsi que pour m'avoir donné une grande liberté d'action dans la réalisation de ce travail. Merci aussi pour son soutien financier et pour sa contribution à la réalisation des stages que j'ai effectués dans le cadre de ce projet.

Ce projet n'aurait pu avoir lieu sans la collaboration du Professeur Jacques Hermia, responsable de l'Unité des Procédés à l'Université Catholique de Louvain (Belgique). Je tiens donc à le remercier de m'avoir si bien accueilli dans ses laboratoires et d'avoir mis à ma disposition les équipements requis pour mes travaux.

Merci à mes collègues Thierry, Éric et Richard-François pour leur contribution à la réalisation de ce projet ainsi qu'aux techniciens Robert, Jean, Gino et Daniel pour leurs conseils et leur appui technique. Merci également à M. Martin Héroux de m'avoir permis d'utiliser l'olfactomètre de la Ville de Montréal et à Interbrew Belgium pour le prêt d'un nez électronique. Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui ont bien voulu que j'utilise leur nez dans le cadre de mes analyses olfactométriques.

Je voudrais également remercier le CRSNG pour son appui financier qui fût très apprécié. Merci aussi à l'AQWBJ ainsi qu'à l'AUPELF-UREF pour leur apport financier et logistique dans le cadre des stages que j'ai effectués en Belgique.

Merci à tous les amis que j'ai côtoyés au cours de ces deux dernières années, en particulier Fred et Sylvain, avec qui j'ai partagé les hauts et les bas de la maîtrise.

Enfin, un grand merci à Marie-Renée pour le passé et à Caroline pour le présent et, je l'espère, le futur également...

RÉSUMÉ

La pollution olfactive est un enjeu environnemental dont l'importance n'a cessé de croître au cours des dernières années. De façon à pouvoir évaluer l'efficacité d'une méthode d'abattement des odeurs ou pour déterminer si une émission odorante respecte une réglementation donnée, une caractérisation adéquate de l'odeur s'avère essentielle. Les méthodes de mesure des odeurs actuellement disponibles comportant des limitations majeures, le développement de techniques alternatives est souhaité. Dans cette optique, le but poursuivi par ce projet était de développer de nouvelles méthodes de quantification des odeurs applicables à des mélanges de composés odorants. Concrètement, deux approches ont été explorées et elles correspondent aux objectifs du projet :

1. Évaluer la possibilité de quantifier l'odeur d'un mélange odorant multi-composants sur la base de sa composition chimique à l'aide de réseaux de neurones artificiels.
2. Évaluer la possibilité de quantifier l'odeur d'un mélange odorant multi-composants sur la base de la réponse des capteurs d'un nez électronique à l'aide de réseaux de neurones artificiels.

Des mélanges binaires et ternaires formés de trois composés odorants aux propriétés olfactives variées, le n-butanol, l'acétone et l'éthyl mercaptan ont fait l'objet de l'étude expérimentale. Trois séries de neuf mélanges binaires (n-butanol/acétone, n-butanol/éthyl mercaptan et acétone/éthyl mercaptan) et une série de 27 mélanges ternaires (n-butanol/acétone/éthyl mercaptan) ont été utilisées. L'odeur de ces mélanges a tout d'abord été quantifiée en terme d'intensité odorante par le biais d'analyses sensorielles. Une méthode d'équivalences olfactives a été employée à cette fin et les mesures ont été réalisées par un jury composé de cinq sujets. Les mêmes mélanges

odorants ont par la suite été analysés à l'aide de nez électroniques. Deux appareils commerciaux, un Aromascan A32S comptant 32 capteurs de type polymères conducteurs et un Alpha M.O.S. Fox 3000 comprenant 12 capteurs de type oxydes métalliques, ainsi qu'un nez expérimental formé de six capteurs de type oxydes métalliques ont été utilisés pour accomplir les mesures.

Des réseaux de neurones artificiels de type perceptron multi-couches ont été développés afin de modéliser la relation entre l'intensité odorante et la composition chimique (première approche) et entre l'intensité odorante et la réponse des capteurs des nez électroniques (deuxième approche) pour le cas des mélanges étudiés. L'entraînement des réseaux a été réalisé de manière supervisée à l'aide d'une règle de rétro-propagation de l'erreur (algorithme de Levenberg-Marquardt). Les réseaux qui ont été développés comptent tous une seule couche cachée avec un nombre de neurones optimisé expérimentalement pour chaque application.

L'analyse des mesures d'intensité odorante a révélé que le phénomène d'hypo-addition était rencontré à un niveau significatif dans 76% des mélanges odorants évalués (intervalle de confiance de 95%). Les types d'interaction les plus fréquents étant le compromis pour les mélanges binaires et l'addition partielle pour les mélanges ternaires. Il est également à noter qu'aucun cas de synergie ni de neutralisation n'a été observé à un niveau significatif pour l'ensemble des mélanges étudiés. Ces résultats étant en accord avec les études préalablement publiées, les données expérimentales peuvent donc être considérées comme étant représentatives de mélanges odorants typiques au niveau des interactions d'intensité odorante.

La faisabilité d'utiliser les réseaux de neurones artificiels pour quantifier l'odeur de mélanges odorants simples sur la base de leur composition chimique a été démontrée dans cette étude. Des corrélations élevées entre les intensités odorantes calculées à l'aide des réseaux de neurones et les valeurs mesurées expérimentalement ont été

obtenues pour les trois séries de mélanges binaires ($r = 0,96, 0,98$ et $0,99$) et pour la série de mélanges ternaires ($r = 0,98$). Cette approche a également été comparée à la combinaison du modèle de Stevens et du modèle vectoriel afin de prédire l'intensité odorante. Les résultats obtenus avec les deux méthodes sont comparables pour les mélanges binaires, mais l'approche réseaux de neurones artificiels s'est révélée beaucoup plus appropriée pour les mélanges ternaires.

Les résultats des analyses avec nez électroniques ont permis de constater que les réponses des capteurs à des échantillons d'intensité odorante équivalentes peuvent être très différentes dépendamment de la nature des composés présents. De plus, il a été observé que des différences de sensibilité importantes existent entre les types de capteurs employés; les capteurs de type oxydes métalliques s'étant avérés beaucoup plus sensibles que les capteurs de type polymères conducteurs pour les composés utilisés dans cette étude. Des mesures effectuées sur des mélanges binaires n-butanol/acétone à l'aide des nez électroniques ont permis de démontrer qu'une régression linéaire entre l'intensité odorante et la moyenne des réponses des capteurs était appropriée pour représenter la relation entre l'intensité odorante et la mesure d'un nez électronique dans le cas des capteurs de type polymères conducteurs (coefficient de corrélation de $0,94$ entre les valeurs d'intensité calculées et mesurées). Par contre, cette approche s'est révélée inadéquate pour les capteurs de type oxydes métalliques. Il a aussi été démontré que des réseaux de neurones artificiels peuvent être entraînés à prédire avec précision l'intensité odorante de mélanges binaires sur la base des réponses de nez électroniques commerciaux. En effet, des corrélations élevées ($r = 0,99$) entre valeurs d'intensité mesurées et valeurs calculées à l'aide des réseaux de neurones ont été obtenues pour les deux appareils commerciaux employés dans cette étude. Une corrélation plus faible ($r = 0,84$) a par ailleurs été calculée dans le cas du nez électronique expérimental, ce qui pourrait s'expliquer par un nombre de capteurs insuffisant et/ou par un manque de diversité au niveau des réponses des capteurs utilisés.

La faisabilité des deux méthodes de quantification des odeurs proposées a été démontrée dans cette étude pour le cas de mélanges odorants simples. Ces approches pourraient éventuellement s'avérer très utiles dans la caractérisation de la pollution olfactive. Étant donné que les odeurs environnementales sont des mélanges de plusieurs composés odorants, la prochaine étape dans la suite des travaux devrait porter sur l'applicabilité des approches développées dans le cadre de ce projet à des mélanges odorants complexes.

ABSTRACT

Odor pollution is an issue of increasing significance in environmental matters. In order to evaluate the efficiency of an odor abatement technique or to ensure that an odorous emission respects the regulations to which it is subject, an adequate odor characterization is essential. Since existing odor measurement methods suffer from major drawbacks, the development of new techniques is desired. In this perspective, this project aimed at developing novel odor quantification methods. Two approaches were actually investigated and they correspond to the objectives of the project:

1. To evaluate the possibility of quantifying the odor of a an odorous mixture based on its chemical composition using artificial neural networks.
2. To evaluate the possibility of quantifying the odor of an odorous mixture based on electronic nose sensor response using artificial neural networks.

Binary and ternary mixtures of three odorous compounds with diverse odor characteristics, n-butanol, acetone, and ethyl mercaptan were studied. Three sets of nine binary mixtures (n-butanol/acetone, n-butanol/ethyl mercaptan and acetone/ethyl mercaptan) and one set of ternary mixtures (n-butanol/acetone/ethyl mercaptan) were used. The odor of these mixtures was first quantified in terms of odor intensity via sensory analysis. An olfactory matching technique was used to scale the intensity and the measurements were performed by a panel of five subjects. The odor mixtures were also analyzed by electronic noses. Two commercial instruments, an Aromascan A32S with 32 conducting polymer sensors and an Alpha M.O.S. Fox 3000 including 12 metal oxide sensors, as well as an experimental instrument which comprised six metal oxide sensors were used.

Multi-layer perceptron artificial neural networks were developed to model the relationship between odor intensity and chemical composition (first approach) and between odor intensity and electronic nose sensor response (second approach) for the mixtures under investigation. The networks were trained in a supervised manner using a back propagation learning rule (Levenberg-Marquardt algorithm). The networks developed counted one hidden layer with a number of units experimentally optimized for each application.

It was found that the phenomena of hypo-addition was prevalent in 76% of the mixtures evaluated (confidence range of 95%). The most frequent types of interaction encountered were compromise for the binary mixtures and partial addition for the ternary mixtures. It should be noted that no case of synergism nor compensation were observed at a significant level in the whole set of data. These findings being in agreement with earlier studies, the experimental data can therefore be considered as representative of typical binary and ternary odor mixtures in terms of odor intensity interaction.

The feasibility of using artificial neural networks to quantify the odor of simple odorous mixtures based on chemical composition was shown in this study. Strong correlations between calculated odor intensities using the neural networks and experimentally measured values were obtained for the three sets of binary mixtures ($r = 0.96, 0.98$ and 0.99) and for the set of ternary mixtures ($r = 0.98$). This approach was also compared to the Stevens' power function + vector model combination for predicting odor intensity. The results obtained with both methods were comparable for binary mixtures, but the artificial neural network approach was revealed to be much more appropriate for ternary mixtures.

Results of electronic nose analysis showed that large differences in sensor response to samples of equivalent odor intensity exist. It was also observed that the sensitivity to

odorous compounds varies according to the type of sensors; the metal oxide-type sensors being much more sensitive than the conducting polymer sensors for the compounds used in this study. Electronic nose measurements made on n-butanol/acetone binary mixtures showed that a linear regression between odor intensity and averaged sensor response is appropriate to represent the relationship between odor intensity and electronic nose response for conducting polymer sensors (correlation coefficient of 0.94 between calculated and measured intensities). On the other hand, this approach was revealed to be inadequate for electronic nose based on metal oxide sensors. It was also shown that artificial neural networks can be trained to predict with accuracy the odor intensity of binary mixtures on the basis of commercial electronic nose sensor response. Indeed, strong correlation ($r = 0.99$) between measured values of intensity and calculated values using neural networks were obtained for both commercial instruments used in the study. A weaker correlation ($r = 0.94$) was found for the experimental electronic nose, suggesting an insufficient number of sensors and/or not enough diversity in sensor responses.

The feasibility of both proposed odor quantification methods was shown in this study for the case of simple odorous mixtures. These approaches could eventually be of great use in odor pollution assessment. Because environmental odors are mixtures of several odorous compounds, the next step in future work should deal with the applicability of the developed approaches to complex mixtures of odorous compounds.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	IV
REMERCIEMENTS	V
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	X
TABLE DES MATIÈRES	XIII
LISTE DES FIGURES	XVIII
LISTE DES TABLEAUX	XXI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	XXIII
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 - REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
1.1 Perception des odeurs	4
1.1.1 Le système olfactif chez l'humain.....	4
1.1.2 Caractéristiques et dimensions des odeurs	7
1.2 Métrologie des odeurs	11
1.2.1 Analyses physico-chimiques.....	12
1.2.2 Analyses sensorielles.....	13
1.2.3 Nez électroniques	20
1.3 Mélanges odorants	26

1.3.1 Premiers travaux.....	29
1.3.2 Modèle vectoriel.....	30
1.3.3 Modèle en U.....	31
1.3.4 Modèles UPL et UPL2	32
1.3.5 Modèle de Schutte.....	33
1.3.6 Modèles des rapports constants (équiratio)	33
1.3.7 Modèles basés sur des analyses de régression	33
1.3.8 Travaux futurs	34
1.4 Mise en contexte du projet.....	34
 CHAPITRE 2 – MODÉLISATION PAR RÉSEAUX DE NEURONES	
ARTIFICIELS	37
2.1 Introduction aux RNA	37
2.2 Utilisation des RNA en olfactométrie	38
2.3 RNA développés dans le cadre du projet	41
2.3.1 Paradigme d'apprentissage	41
2.3.2 Architecture.....	42
2.3.3 Règle d'apprentissage.....	44
2.3.4 Pré-traitement des données	45
2.3.5 Implantation	45
 CHAPITRE 3 – PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES	46
3.1 Mélanges odorants à l'étude	46
3.1.1 Types de mélanges	46

3.1.2	Choix des composés odorants.....	46
3.1.3	Choix des niveaux de concentration.....	47
3.1.4	Préparation des mélanges odorants	48
3.1.5	Détermination des concentrations d'équilibre dans la phase vapeur	50
3.2	Analyses sensorielles	51
3.2.1	Méthode de mesure de l'intensité odorante	51
3.2.2	Jury	51
3.2.3	Préparation des mélanges odorants	52
3.2.4	Procédure de présentation des mélanges odorants	52
3.2.5	Conversion des valeurs de concentrations équivalentes de n-butanol en mesures d'intensité odorante	53
3.2.6	Détermination des paramètres du modèle de Stevens pour l'acétone et l'éthyl-mercaptan	53
3.3	Analyses avec nez électroniques.....	54
3.3.1	Nez électronique Aromascan	55
3.3.2	Nez électronique Alpha MOS	57
3.3.3	Nez électronique expérimental.....	60
CHAPITRE 4 – MODELING INTENSITY INTERACTION IN ODOR MIXTURES		63
4.1	Abstract	64
4.2	Key Words.....	65
4.3	Introduction.....	65

4.4 Experimental Methods.....	68
4.4.1 Odor Mixtures: Composition and Preparation	68
4.4.2 Sensory Analysis	70
4.4.3 ANN Modelling.....	71
4.5 Results and Discussion	72
4.5.1 n-Butanol Intensity Scale and Stevens' Power Function Parameters.....	72
4.5.2 Intensity Interaction in the Odor Mixtures	73
4.5.3 Modelling Intensity Interaction with the Stevens' power function + Vector Model combination	74
4.5.4 Modelling Intensity Interaction with ANN.....	75
4.5.5 General Discussion.....	76
4.6 Conclusions.....	77
4.7 Acknowledgements.....	78
4.8 References.....	78
 CHAPITRE 5 – MEASUREMENT OF ODOR INTENSITY BY AN ELECTRONIC NOSE.....	 95
5.1 Implications	96
5.2 Abstract	96
5.3 Introduction.....	97
5.4 Experimental Methods.....	99
5.4.1 Odor Sample Preparation.....	99
5.4.2 Sensory Analysis	100

5.4.3	Electronic Nose Analysis.....	101
5.4.4	Data Analysis	102
5.5	Results and Discussion	102
5.5.1	Electronic Nose Responses to the Levels of Odor Intensity for Each Odorous Compound	102
5.5.2	Relationship Between EN Response and Odor Intensity for Binary Mixtures of n-Butanol and Acetone	104
5.6	Conclusions.....	107
5.7	Acknowledgements.....	108
5.8	References.....	108
5.9	About the Authors.....	111
	CONCLUSION	122
	RÉFÉRENCES	126
	ANNEXE.....	137

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 – Composantes du système olfactif humain [Martin 1991].	5
Figure 1.2 – Courbe typique de l'intensité odorante perçue en fonction de la concentration du composé odorant.	9
Figure 1.3 – Évolution de l'intensité odorante perçue en fonction du temps d'exposition.	11
Figure 1.4 – Schéma de principe du nez électronique.	20
Figure 1.5 – Réponses des capteurs d'un nez électronique formant une empreinte caractéristique de l'odeur mesurée.....	21
Figure 1.6 – Types d'interactions possibles dans un mélange binaire homogène (d'après Berglund et al. (1976) et Cain et Drexler (1974)). I_a et I_b sont les intensités odorantes des deux composés non-mélangés et I_{ab} l'intensité odorante du mélange résultant.	28
Figure 1.7 – Principe du modèle vectoriel proposé par Berglund et al. (1973).	31
Figure 2.1 – Schéma d'un neurone.	38
Figure 2.2 – Schéma d'un RNA.	39
Figure 2.3 – Schéma du RNA pour la première approche proposée.	40
Figure 2.4 – Schéma du RNA pour la deuxième approche proposée.	41
Figure 2.5 – Principe de l'apprentissage supervisé (adapté de Demuth et Beale 1998)..	42
Figure 3.1 – Schéma du montage du nez électronique Aromascan.....	55
Figure 3.2 – Schéma du montage du nez électronique Alpha M.O.S.....	58

Figure 3.3 – Schéma du montage du nez électronique expérimental.	61
Figure 4.1 – ANN structure. The inputs are the odorant concentrations and the output is the odor intensity.....	89
Figure 4.2 – Stevens’ power function obtained for n-butanol. Concentrations are for the vapor phase. The horizontal line denotes the odor intensity perceived for the blank (distilled water).....	90
Figure 4.3 – Stevens’ power function obtained for acetone (circles) and ethyl mercaptan (squares). Concentrations are for the vapor phase. The horizontal line denotes the odor intensity perceived for the blank (distilled water).	91
Figure 4.4 – Sum of the component odor intensities plotted against the intensity of the odor mixtures. The filled circles represent data points whose odor intensities are significantly different than the sum of their components odor intensities (double sided paired T-test, alpha level of 0.05).....	92
Figure 4.5 – Odor intensity calculated using the Stevens’ power function + vector model plotted against measured odor intensity by sensory analysis.	93
Figure 4.6 – Odor intensity calculated using the ANN plotted against measured odor intensity by sensory analysis. The filled circles represent training data points, and the open circles represent validation data points.	94
Figure 5.1 – Neural network structure. The inputs are the EN sensor responses and the output is the odor intensity.	113
Figure 5.2 – Odor profiles obtained for the three odorous compounds with the Aromascan EN.....	114

Figure 5.3 – Odor profiles obtained for the three odorous compounds with the Alpha M.O.S. EN.....	115
Figure 5.4 – Odor profiles obtained for the three odorous compounds with the experimental EN.....	116
Figure 5.5. – Odor profiles obtained for the three odorous compounds with the Alpha M.O.S. EN after dilution.....	117
Figure 5.6 – Odor profiles obtained for the three odorous compounds with the experimental EN after dilution.....	118
Figure 5.7 – Relationship between odor intensity measured by sensory analysis and averaged sensor response of EN for mixtures of n-butanol and acetone. Data for Aromascan (a), Alpha M.O.S. (b) and experimental (c) instruments.....	119
Figure 5.8 – Odor intensity calculated using the linear regression equation derived from the averaged EN sensor response plotted against measured odor intensity by sensory analysis. Data for Aromascan (a), Alpha M.O.S. (b) and experimental (c) instruments.....	120
Figure 5.9 – Odor intensity calculated using the ANN plotted against measured odor intensity by sensory analysis. The filled circles represent training data points, and the open circles represent validation data points. Data for Aromascan (a), Alpha M.O.S. (b) and experimental (c) instruments.....	121

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 – Exemple d'échelle utilisée pour des mesures d'intensité odorante (méthode des catégories).....	14
Tableau 1.2 – Types de capteurs utilisés dans les nez électroniques [Nagle et al. 1998, Gardner et Bartlett 1994, Kress-Rogers 1997].....	22
Tableau 1.3 – Avantages et inconvénients des principales technologies de capteurs.	23
Tableau 3.1 – Propriétés olfactives des composés odorants sélectionnés [AIHA 1989].	47
Tableau 3.2 – Niveaux de concentration des composés odorants utilisés dans les mélanges (* : à 22,5°C).....	48
Tableau 3.3 – Numérotation des mélanges odorants.....	49
Tableau 3.4 – Échelle de référence de n-butanol utilisée pour les mesures d'intensité odorante (* : à 22,5°C).....	52
Tableau 3.5 – Valeurs des concentrations d'acétone et d'éthyl-mercaptan utilisées pour le calcul des paramètres du modèle de Stevens (* : à 22,5°C).....	54
Tableau 3.6 – Séquence utilisée pour les mesures des mélanges odorants avec le nez Aromascan.....	56
Tableau 3.7 – Liste des capteurs du nez alpha M.O.S.....	57
Tableau 3.8 – Séquence utilisée pour les mesures des mélanges odorants avec le nez Alpha M.O.S.....	59
Tableau 3.9 – Capteurs Figaro utilisés pour le nez électronique expérimental.....	60

Tableau 3.10 – Séquence utilisée pour les mesures des mélanges odorants avec le nez expérimental.	62
Table 4.1 – Possible interaction phenomena in a binary odor mixture.	83
Table 4.2 – Concentration and perceived odor intensity levels for the odorants used in the experiments.	84
Table 4.3 – Perceived odor intensities of the single odorants, binary mixtures and ternary mixtures determined in the experiment.	85
Table 4.4 – Types of interaction observed in the odor mixtures.	86
Table 4.5 – Fit of the vector model.	87
Table 4.6 – Fit of the ANN.	88
Table 5.1 – Concentration and perceived odor intensity levels for the odorous compounds used in the study.	112

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

a :	Constante du modèle de Weber-Fechner
ANN :	Artificial neural network
b :	Constante du modèle de Weber-Fechner
b :	Biais d'un RNA
C :	Concentration
C_o :	Seuil de détection olfactif
CO :	Concentration-odeur
e :	Erreur
EN :	Electronic Nose
f :	Fonction d'activation d'un RNA
I :	Intensité odorante
k :	Constante du modèle de Stevens
MLP :	Multilayer Perceptron
mse :	Erreur quadratique moyenne
$msereg$:	Fonction de performance pour les RNA
msw :	Moyenne des carrés des poids et biais d'un RNA
n :	Exposant du modèle de Stevens
NE :	Nez électronique
OC :	Odor concentration
pOU :	Pouvoir odorant
$ppbv$:	Partie par milliard volumique
$ppmv$:	Partie par million volumique
Q :	Débit volumique
r :	Coefficient de régression linéaire
R :	Réponse d'un capteur de nez électronique
R_o :	Réponse d'un capteur de nez électronique à l'air de référence
RBF :	Radial Basis Function

<i>RNA</i> :	Réseau de neurones artificiels
<i>T</i> :	Température
<i>v</i> :	Réponse intermédiaire d'un RNA
<i>w</i> :	Poids d'un RNA
<i>x</i> :	Réponse d'un capteur de nez électronique après transformation
<i>x</i> :	Entrée d'un RNA
<i>y</i> :	Sortie d'un RNA
<i>Z₅₀</i> :	Nombre de dilutions requises pour atteindre le seuil de détection olfactif

Lettres grecques :

α :	Paramètre du modèle vectoriel
γ :	Paramètre d'ajustement de la fonction de performance msereg
σ :	Écart par rapport à l'additivité
τ :	Proportion de l'intensité perçue

INTRODUCTION

Parmi les sources de pollution environnementale, les rejets odorants occupent une place prépondérante. Aux États-Unis, plus de 50% des plaintes recueillies par les agences de surveillance de la qualité de l'air ont trait aux odeurs [O'Brien et al. 1996]. Au Japon, de toutes les plaintes répertoriées par les autorités, celles concernant la pollution olfactive se classent seconde en terme de quantité, n'étant devancées que par les doléances causées par le bruit [Higuchi et Nishida 1996]. Par ailleurs, dans les pays européens, on rapporte qu'une part importante de la population (13-20%) se trouve affectée par les odeurs émises dans l'environnement [Berglund et Lindvall 1982, Walpot 1994]. Ces statistiques illustrent bien l'ampleur de la problématique de la pollution olfactive et expliquent en partie deux phénomènes observés au cours des dernières années : une tendance accrue des gouvernements à légiférer en matière d'odeur [Schulz et Van Harreveld 1996, Vankeerbergen 1994] et un développement intense des technologies de traitement des rejets odorants [Caruana 1998].

Pour évaluer si une technique de traitement des odeurs est efficace ou encore pour déterminer si une émission odorante est réglementaire, il faut nécessairement être en mesure de caractériser les odeurs de façon adéquate. Étant donné que la majorité des composés odorants sont perceptibles à des concentrations inférieures à leur seuil de toxicité [AIHA 1989], la pollution par l'odeur doit être traitée en terme de nuisance plutôt que de risque pour la santé. Or, la notion d'odeur est très subjective, de sorte que la quantification et la qualification des odeurs ne sont pas, a priori, une démarche évidente [Le Cloirec et Perrin 1991].

À l'heure actuelle, deux approches sont utilisées en olfactométrie (science de la mesure des odeurs) : les analyses physico-chimiques et les analyses sensorielles. Les analyses physico-chimiques visent à déterminer la nature et la concentration des composés présents dans un échantillon odorant. Les analyses sensorielles sont quant à elles basées

sur l'utilisation du nez humain comme instrument de mesure et se veulent une évaluation directe d'un attribut donné de l'odeur mesurée. Ces deux approches comportent chacune des inconvénients majeurs. D'un côté, les analyses physico-chimiques se limitent à indiquer la présence de composés potentiellement odorants sans toutefois révéler de renseignements sur les caractéristiques de l'odeur elle-même. De l'autre, les analyses sensorielles demandent une infrastructure complexe puisqu'elles requièrent la participation d'un jury humain, ce qui rend impossible toute forme d'automatisation de la mesure.

Il appert donc que des alternatives aux techniques de mesure des odeurs existantes doivent être développées afin de combler leurs limitations. C'est dans cette optique que s'inscrit ce projet de maîtrise dont le but est de développer de nouvelles approches de mesure applicables aux odeurs environnementales. Deux critères dictent les travaux de recherche : la mesure doit être représentative de l'odeur perçue et la méthode doit pouvoir être automatisée. Concrètement, deux approches sont explorées et elles correspondent aux objectifs du projet :

1. Évaluer la possibilité de quantifier l'odeur d'un mélange odorant multi-composants sur la base de sa composition chimique à l'aide de réseaux de neurones artificiels.
2. Évaluer la possibilité de quantifier l'odeur d'un mélange odorant multi-composants sur la base de la réponse des capteurs d'un nez électronique à l'aide de réseaux de neurones artificiels.

Un réseau de neurones artificiels est un outil mathématique dont le principe de fonctionnement s'inspire du cerveau humain et qui peut être entraîné à réaliser des tâches particulières [Hagan et al. 1996]. Un nez électronique, ou nez artificiel, est un appareil de mesure composé d'une série de capteurs chimiques non-spécifiques couplés à un système automatisé de traitement de l'information [Byfield et May 1996]. Ces

capteurs réagissent à la présence de molécules odorantes et leurs réponses forment une empreinte caractéristique pouvant être associée à l'odeur mesurée.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres. Le premier chapitre consiste en une revue de la littérature pertinente au projet. Les points abordés sont la perception des odeurs, la métrologie des odeurs et les mélanges de composés odorants. Le second chapitre traite de la modélisation par réseaux de neurones artificiels. Dans le troisième chapitre, les procédures expérimentales sont décrites de façon détaillée et les expériences effectuées sont présentées. Enfin, les quatrième et cinquième chapitres sont consacrés à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus. Les résultats sont présentés sous forme de deux articles scientifiques, l'un soumis à *Advances in Environmental Research* (chapitre 4) et l'autre au *Journal of the Air and Waste Management Association* (chapitre 5). Finalement, une conclusion générale sur le projet réalisé et des recommandations quant à la poursuite des travaux complètent ce mémoire.

CHAPITRE 1 - REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre consiste en une revue de la littérature relative au présent projet. Les aspects qui y sont abordés sont la perception des odeurs (section 1.1), la métrologie des odeurs (section 1.2) et les mélanges odorants (section 1.3). Une mise en contexte du projet en égard des informations présentées complète ce premier chapitre (section 1.4).

1.1 Perception des odeurs

Cette section traite de la perception des odeurs. Une description générale du système olfactif humain et de son fonctionnement est tout d'abord présentée. Suit ensuite une discussion portant sur les caractéristiques des odeurs et sur les dimensions de leur perception.

1.1.1 Le système olfactif chez l'humain

Une odeur est perçue lorsque des molécules d'un composé odorant atteignent l'épithélium olfactif, région de 2 à 3 cm² située dans la fente olfactive sur les parois supérieures des cavités nasales et qui constitue l'organe récepteur de l'olfaction chez l'humain [Engen 1982, Duchamp et al. 1991]. L'inspiration par les narines du nez constitue la principale porte d'entrée des molécules odorantes à l'épithélium olfactif, mais l'accès est également possible par le biais de la voie rétro-nasale lors de la déglutition. L'épithélium olfactif est un tissu d'une épaisseur d'environ 75 µm recouvert d'une couche de mucus et renfermant les récepteurs olfactifs. On estime que le nez humain compte plusieurs millions de récepteurs olfactifs [Engen 1982, Duchamp et al. 1991], partagés en un millier de types différents [Axel 1995]. Considérant que l'homme est en mesure de détecter plus de 10 000 odeurs distinctes [Göpel et Weiss 1998, Axel 1995], il apparaît que nos cellules olfactives sont non-spécifiques, caractéristique fondamentale d'un odorat de type généraliste [Laffort 1997]. Ainsi, un

récepteur donné réagira de façon plus ou moins prononcée selon la nature des molécules en présence.

Les principales composantes du système olfactif sont l'épithélium olfactif, les bulbes olfactifs ainsi que le cerveau olfactif. Les molécules odorantes présentes dans le flux gazeux inspiré et qui atteignent la fente olfactive sont d'abord absorbées dans le mucus olfactif où elles diffusent et entrent en contact avec les ramifications ciliées des récepteurs olfactifs (voir figure 1.1). Ces terminaisons nerveuses sont le site d'interactions entre les molécules et les neurorécepteurs à la base de la transformation de l'information physico-chimique caractéristique de la molécule odorante en impulsions électriques. Les signaux électriques émis suite à l'excitation des récepteurs olfactifs sont propagés par un réseau d'axones qui convergent vers les quelque 2000 glomérules des bulbes olfactifs à l'intérieur de la boîte crânienne [Berglund et Lindvall 1982]. Les bulbes olfactifs constituent un relais de transmission de l'information entre les récepteurs du nez et les différents centres sensoriels du cortex cérébral olfactif [Axel 1995]. L'information est transmise de façon parallèle via un complexe réseau de neurones au sein du système nerveux central. L'ensemble des traitements réalisés dans les diverses composantes du cerveau olfactif résulte en la perception par l'être humain de l'odeur propre à un stimulus donné.

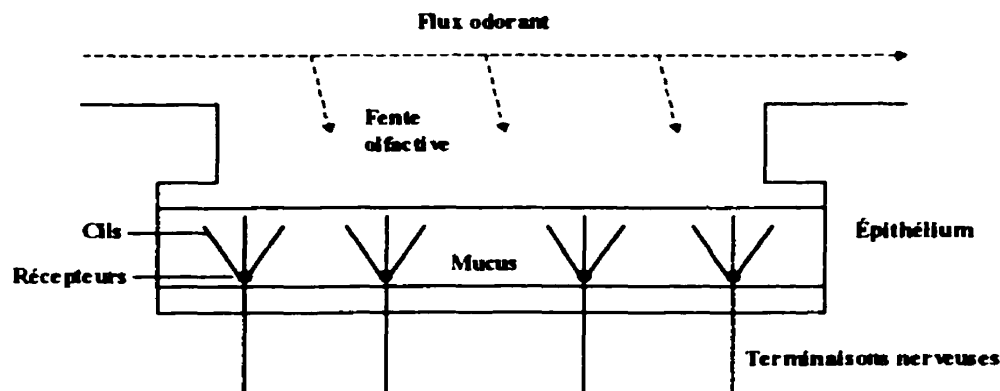


Figure 1.1 – Composantes du système olfactif humain [Martin 1991].

Bien que les principales composantes du système olfactif humain soient clairement identifiées, les mécanismes régissant l'olfaction sont encore très nébuleux. Plus particulièrement, l'étape de stimulation des récepteurs olfactifs par les molécules odorantes demeure en grande partie inexpliquée. Plusieurs théories, basées sur des approches physique, chimique et biologique ont été élaborées à ce jour, mais aucune d'entre elles ne permet une explication complète de la nature des interactions à la base de l'odorat. La tâche n'est pas aisée. En effet, comment concilier le fait que deux isomères optiques puissent avoir des odeurs différentes (par exemple le l-carvone et le d-carvone qui ont des odeurs respectives de menthe verte et de graines de carvi [Engen 1982]) alors que deux composés dont les formules moléculaires sont très dissemblables puissent dégager des odeurs similaires (par exemple l'arsine AsH_3 et l'acrylonitrile $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$, deux molécules ayant une odeur d'ail [AIHA 1989])? On en déduit donc que ce qui rend une molécule odorante est une fonction complexe des caractéristiques des groupements fonctionnels présents, mais aussi de la configuration spatiale de la molécule. En ce qui concerne le codage de l'information recueillie par les récepteurs olfactifs, les théories des patterns retiennent l'attention. Ces théories, basées sur le fait que les récepteurs olfactifs du nez humain sont de type généraliste, postulent que chaque odeur est caractérisée par un pattern de réaction des neurorécepteurs unique et que ce sont ces patterns qui génèrent l'activation des neurones du cerveau olfactif, permettant ainsi la perception et la reconnaissance de l'odeur.

Une autre question d'intérêt est de savoir si le sens de l'odorat est analytique (tel que l'ouïe) ou bien synthétique (comme la vision). En d'autres mots, est-il possible de détecter différentes odeurs au sein d'un mélange de composés odorants ou si au contraire, une nouvelle odeur est ainsi formée? Il ne semble pas y avoir de réponse unique à cette interrogation qui, comme il en sera question à la section 1.3, revêt une importance majeure dans le cas de l'étude des mélanges de composés odorants.

1.1.2 Caractéristiques et dimensions des odeurs

On estime qu'il existe plus de 400 000 substances odorantes dans l'environnement et que seulement 20% d'entre elles ont une odeur jugée plaisante [Hamauzu 1969 cité dans Engen 1982]. Les composés odorants peuvent aussi bien être de nature organique qu'inorganique [Prokop 1992]. Toutefois, pour qu'une substance soit odorante, elle se doit de répondre à certains critères [Moncrieff 1967 cité dans Engen 1982, Martin 1991] :

1. *Volatilité* : la tension de vapeur de la substance doit être suffisamment élevée pour que ses molécules puissent atteindre la muqueuse olfactive. Règle générale, les composés de masses molaires inférieures à 300 g/mol présentent cette caractéristique [Martin 1991].
2. *Solubilité* : les molécules doivent être partiellement hydrosolubles et partiellement liposolubles afin d'être absorbées dans le mucus olfactif (solution aqueuse) puis dans la couche lipidique recouvrant les cils olfactifs.
3. *Adsorbabilité* : caractéristique requise pour que les molécules puissent être adsorbées à la surface des cils olfactifs.
4. *Réactivité* : d'une façon ou d'une autre, la substance doit produire une réaction des récepteurs olfactifs. Tel que mentionné précédemment, les phénomènes impliqués dans ce processus sont encore mal compris.

Par ailleurs, la perception sensorielle d'une odeur compte quatre dimensions, soient la détection, la quantification, la qualification et l'appréciation de l'odeur [AIHA 1989]. Ces quatre aspects sont détaillés dans les paragraphes qui suivent.

Détection

La détection d'une odeur fait référence à la concentration minimale d'un stimulus odorant requise pour produire une réponse olfactive. Deux types de seuil de perception olfactif peuvent être évalués. Le seuil de détection correspond à la plus faible

concentration à laquelle une odeur peut être détectée alors que le seuil de reconnaissance est défini comme étant la plus faible concentration pour laquelle l'odeur est reconnue. En général, le seuil de reconnaissance est de cinq à dix fois plus grand que le seuil de détection [Nagle et al. 1998]. Le sens de l'odorat variant d'une personne à l'autre, l'évaluation d'un seuil de perception se fait sur la base d'un échantillon représentatif d'une population donnée. La valeur qui lui est attribuée est habituellement la concentration correspondant à une réponse positive de la moitié des membres du jury. Il faut noter qu'un seuil de perception olfactif n'est pas une constante physique, mais bien un estimé statistique valable pour un groupe d'individus donné et pour des conditions expérimentales fixées [Cha 1998]. C'est ce qui explique la grande variabilité des valeurs rapportées dans la littérature pour plusieurs composés odorants [AIHA 1989]. Les seuils de perception varient également énormément d'un composé à l'autre (facteur de 10^{10} selon Berglund et Lindvall 1982). Ainsi, certains composés odorants sont perceptibles à des concentrations de l'ordre de la fraction de ppb alors que pour d'autres plusieurs centaines de ppm sont requises [AIHA 1989].

Qualification

La qualité est la caractéristique qui permet de reconnaître une odeur et de la différencier des autres odeurs [Prokop 1992]. La qualité odorante peut être décrite par le biais de termes descriptifs et plusieurs systèmes de classification ont été proposés à cette fin. Le nombre de descripteurs employés varie cependant grandement d'un système de classification à l'autre [Engen 1982, AIHA 1989], affaiblissant ainsi l'hypothèse de l'existence d'odeurs dites primaires [Strassburger 1997].

Quantification

L'intensité odorante est une mesure de la grandeur de la sensation perçue pour des concentrations supérieures au seuil de détection olfactif d'un composé ou d'un mélange odorant. La figure 1.2 illustre la relation sigmoïde typique existant entre l'intensité

odorante et la concentration du stimulus [Chastrette et al. 1998]. On retrouve sur ce graphique trois zones distinctes :

1. Un premier plateau d'intensité nulle correspondant aux concentrations inférieures au seuil de détection (I).
2. Une zone de croissance de l'intensité odorante (II).
3. Un deuxième plateau d'intensité élevée constante qui s'explique par une saturation des récepteurs olfactifs (III).

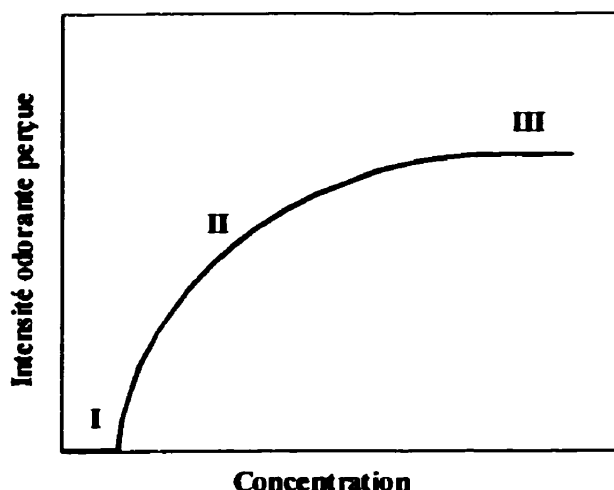


Figure 1.2 – Courbe typique de l'intensité odorante perçue en fonction de la concentration du composé odorant.

Des trois zones présentées, celle qui retient l'attention est sans contredit la portion centrale du graphique (II). Un certain nombre de modèles ayant pour objectif d'établir la relation existant entre l'intensité odorante (I) et la concentration chimique d'un composé odorant (C) ont été développés. Les principaux étant ceux de Weber-Fechner (équation 1.1) et de Stevens (équation 1.2) [Cain et Moskowitz 1974, Köster 1991]. La validité de ces modèles ainsi que les différentes échelles utilisées pour quantifier l'intensité odorante seront discutées à la section 1.2 traitant de la métrologie des odeurs.

Par ailleurs, étant donné les interactions physiologiques qui surviennent dans le système olfactif, l'intensité odorante associée à un mélange d'odeurs n'est pas égale à la somme des intensités odorantes des composés formant le mélange. Cet aspect de la quantification d'une odeur est détaillé à la section 1.3 qui porte sur les mélanges odorants.

$$I = a \log(C) + b \quad (1.1)$$

$$I = kC^n \quad (1.2)$$

À cause des phénomènes d'adaptation, le temps d'exposition est une variable qui affecte la sensibilité du système olfactif et par le fait même, la perception de l'intensité odorante. L'exposition continue à une concentration constante d'un stimulus odorant entraîne une diminution de l'intensité perçue, tel qu'illustré à la figure 1.3. La diminution est rapide dans les premiers instants pour ensuite se stabiliser et atteindre un plateau [Engen 1982]. Dans le cas de l'auto-adaptation, la perte de sensibilité est due au même stimulus que celui présenté alors que pour l'adaptation croisée, un autre stimulus en est la cause [Köster 1991]. Il faut également distinguer l'adaptation de l'habituation, cette dernière étant une diminution de sensibilité causée par une exposition répétée à une même substance odorante sur une longue période de temps [Engen 1982].

Appréciation

L'appréciation, dernière dimension de la perception d'une odeur, est aussi connue sous le terme de ton hédonique. Le ton hédonique est un jugement du caractère plaisant ou déplaisant d'une odeur. Fonction de la qualité et de l'intensité de l'odeur, le ton hédonique est également influencé par le temps et la fréquence d'exposition. L'appréciation d'une odeur est un attribut hautement subjectif. Ce qui est plaisant dans un contexte sera désagréable dans d'autres circonstances, ce qui est agréable selon un individu sera répugnant pour un autre [Cain et Moskowitz 1974].

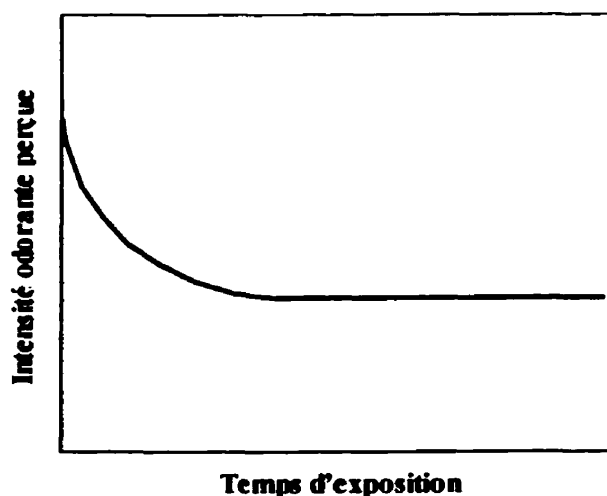


Figure 1.3 – Évolution de l'intensité odorante perçue en fonction du temps d'exposition.

1.2 Métrologie des odeurs

Cette section traite de la mesure des odeurs environnementales, c'est-à-dire des odeurs causées par des sources de pollution industrielle ou agricole. Les aspects détection et quantification de l'odeur sont les dimensions qui retiendront l'attention. En effet, étant donné la subjectivité associée à l'évaluation de la qualité odorante et du ton hédonique, ces deux aspects de la perception olfactive sont rarement employés pour la caractérisation des odeurs environnementales. Leur mesure ne sera donc pas abordée.

À ce jour, deux approches sont utilisées pour mesurer les odeurs environnementales : les analyses physico-chimiques et les analyses sensorielles. Ces deux classes de techniques analytiques sont présentées et leurs avantages et inconvénients respectifs sont discutés. Cette section est complétée par une présentation du nez électronique, un instrument de mesure de développement relativement récent qui pourrait éventuellement être amené à jouer un rôle important dans la mesure des odeurs environnementales.

1.2.1 Analyses physico-chimiques

Les analyses physico-chimiques visent à qualifier et à quantifier les composés présents dans un mélange odorant. À cette fin, les techniques analytiques classiques sont employées. La chromatographie en phase gazeuse couplée à un système de détection est habituellement utilisée. Le spectromètre de masse, un détecteur universel très puissant, est celui dont l'usage est généralement favorisé [Ostojic et O'Brien 1996], mais d'autres technologies de détection sont également employées : par exemple la photométrie de flamme pour les composés soufrés et l'ionisation de flamme pour les composés aminés, les aldéhydes et les cétones [Le Cloirec et Perrin 1991]. Enfin, il est aussi possible d'avoir recours à d'autres types d'analyses plus spécifiques (analyses colorimétrique, gravimétrique, volumétrique, etc.) [Le Cloirec et Perrin 1991].

Les analyses physico-chimiques n'étant pas une mesure directe de l'odeur, les résultats qu'elles procurent doivent être interprétés en fonction des seuils olfactifs des différents composés formant le mélange. Le pouvoir odorant (pOU_i), défini par le logarithme du rapport entre la concentration d'un composé dans le mélange (C_i) et son seuil de détection olfactif (C_{oi}), est une relation simple permettant d'illustrer les résultats d'une analyse physico-chimique (voir équation 1.3) [Hermia et Vigneron 1994]. La comparaison des pouvoirs odorants associés aux différents composés présents dans un mélange permet de déterminer les composés les plus susceptibles de contribuer à l'odeur globale.

$$pOU_i = \log\left(\frac{C_i}{C_{oi}}\right) \quad (1.3)$$

Les analyses physico-chimiques comme méthode de mesure des odeurs possèdent trois limitations majeures [Ostojic et O'Brien 1996]. Premièrement, tel que mentionné dans la section précédente, certains composés odorants sont perceptibles à des concentrations extrêmement faibles. Il est donc possible que des composés présents sous forme de

traces et ne pouvant être détectés par les appareils de mesure aient néanmoins un impact odorant significatif. La deuxième limitation est reliée à la disponibilité et à la précision des valeurs de seuils de détection olfactifs. Considérant que ces valeurs ne sont disponibles que pour un nombre limité de composés odorants et que les valeurs trouvées dans la littérature varient beaucoup d'une source à l'autre, il peut s'avérer impossible de conclure quant à l'impact odorant d'un composé. Finalement, l'inconvénient le plus important des analyses physico-chimiques est qu'elles font complètement abstraction des interactions physiologiques qui surviennent entre les composés odorants constituant un mélange. Il est reconnu que les odeurs ne s'additionnent pas de façon algébrique (voir section 1.3) ce qui enlève beaucoup d'attrait à l'analyse par composé telle qu'utilisée dans le cas du pouvoir odorant.

1.2.2 Analyses sensorielles

Les analyses sensorielles sont basées sur l'utilisation du nez humain comme instrument de mesure des odeurs. Deux types de mesure peuvent être effectués : la mesure d'intensité odorante et la mesure de concentration-odeur. Les deux méthodes sont fondées sur des approches complètement différentes et les résultats qu'elles procurent ne sont pas équivalents.

Mesure d'intensité odorante

La psychophysique est la branche de la psychologie qui décrit de manière quantitative la relation existant entre un stimulus physique et la réponse psychologique qu'il induit [Engen 1982]. En olfaction, la mesure d'intensité odorante vise à quantifier l'intensité perçue en fonction de la concentration du stimulus. Il s'agit donc d'une évaluation psychophysique [Köster 1991]. Quatre méthodes couramment utilisées en olfactométrie pour quantifier l'intensité odorante sont présentées dans les lignes qui suivent [Köster 1991, Cain et Moskowitz 1974, Turk et al. 1980].

Méthode des catégories : avec cette technique, le sujet doit classer l'intensité de l'odeur qu'il perçoit en égard d'une échelle de référence comprenant un nombre donné de catégories. Ces catégories consistent en une série de nombres auxquels sont associés des termes descriptifs (voir tableau 1.1). L'avantage de cette échelle est sa simplicité. Par contre, elle comporte deux inconvénients majeurs. Premièrement, les nombres utilisés ne sont pas proportionnels aux intensités perçues. Ainsi une odeur correspondant au niveau 2 sur l'échelle ne sent pas nécessairement deux fois plus fort qu'une odeur de catégorie 1. Deuxièmement, le fait que l'échelle soit limitée à son extrémité supérieure tend à engendrer une compression des données.

Tableau 1.1 – Exemple d'échelle utilisée pour des mesures d'intensité odorante (méthode des catégories).

<i>Termes descriptifs</i>	<i>Évaluation</i>
Pas d'odeur	0
Très faible	1
Faible	2
Moyenne	3
Forte	4
Très forte	5

Méthode d'évaluation directe : comme son nom l'indique, cette technique est la plus directe des méthodes d'évaluation de l'intensité odorante. Lors de son utilisation, on demande aux sujets d'assigner un chiffre correspondant à l'intensité perçue selon leur propre évaluation. Deux variantes de cette méthode sont utilisées. Dans le premier cas, un point de référence (concentration fixe d'un stimulus odorant) est fournie aux membres du jury et on leur demande d'y assigner une valeur donnée (100 par exemple). Les échantillons à évaluer sont alors chiffrés en fonction de ce point de référence. Ainsi, on assignera la valeur 200 à une odeur dont l'intensité est le double de celle de la référence et 50 à une odeur dont l'intensité est deux fois plus faible. L'autre option est

de ne donner aucun repère et de laisser entière liberté aux sujets quant à l'assignation des valeurs. L'avantage de cette méthode est que les réponses sont directement proportionnelles à la valeur de l'intensité odorante. Par contre, la variabilité intra et inter-individuelle des réponses obtenues par cette technique est élevée.

Méthode d'équivalence avec une autre modalité sensorielle : cette méthode s'apparente à la technique d'évaluation directe à la différence qu'au lieu de chiffrer l'intensité odorante, le sujet doit y faire correspondre une autre modalité sensorielle. De façon graphique, on peut par exemple demander au sujet de tracer une ligne de longueur proportionnelle à l'intensité perçue [Laing et al. 1984, Laing et al. 1993]. L'utilisation d'un dynamomètre sur lequel le sujet doit exercer une force à l'aide de son doigt [Berglund 1974, Berglund et Olsson 1993 a] ou encore les stimuli sonores [Köster 1991] sont d'autres exemples de méthodes d'équivalence avec une modalité sensorielle. Ces méthodes offrent en général l'avantage d'une variabilité plus faible que pour la méthode d'évaluation directe.

Méthode d'équivalences olfactives : dans la méthode d'équivalences olfactives, une série de différentes concentrations d'un composé odorant est utilisée comme échelle de référence. Les membres du jury doivent alors comparer l'échantillon odorant à évaluer aux différentes dilutions de référence afin de déterminer celle dont l'intensité est la plus rapprochée de l'intensité odorante de l'échantillon. L'utilisation du n-butanol comme substance de référence est très répandue et fait l'objet d'un standard ASTM [ASTM E 544-75 1997]. L'emploi de la pyridine comme odorant de référence est également commun, particulièrement en France où une norme AFNOR décrit son utilisation [AFNOR NF X 43-103 1996]. Avec ce type d'échelle, les intensités odorantes sont rapportées en terme de concentration du composé odorant de référence. Or, une concentration donnée du composé de référence n'est pas une mesure de l'intensité odorante. Il est donc nécessaire d'établir une relation permettant de convertir la concentration du composé de référence en intensité odorante. Une méthode

d'évaluation directe peut être utilisée à cette fin. Moskowitz et al. (1974) ont proposé une telle relation pour le n-butanol (équation 1.4) en fixant arbitrairement la valeur 10 à une concentration de 250 ppm (volumique) de n-butanol dilué dans l'air. L'approche de mesure de l'intensité odorante par équivalences olfactives est intéressante du point de vue qu'elle permet une standardisation de l'échelle de référence, facilitant ainsi les comparaisons inter-laboratoires.

$$I = 0,261 C^{0,66} \quad (1.4)$$

Tel que mentionné dans la section sur la perception des odeurs, différents modèles ont été développés afin d'exprimer la relation entre l'intensité et la concentration d'un composé odorant. Lorsque la méthode d'évaluation directe est employée pour mesurer l'intensité odorante, comme dans le cas de l'étude de Moskowitz et al. (1974), il apparaît que le modèle de Stevens (équation 1.2) est plus approprié que le modèle de Weber-Fechner (équation 1.1). La majorité des auteurs utilisent donc le modèle de Stevens pour décrire la relation intensité-concentration (voir par exemple Cain 1969, Laffort et Dravnieks 1982, Hall et Andersson 1983, Berglund et Olsson 1993 a et b). Les valeurs de l'exposant n rapportées dans la littérature varient de 0,1 à 1 [Laffort 1994]. Cette fonction de puissance ne doit cependant pas être considérée comme une loi avec des paramètres fixes pour une substance donnée [Berglund et Lindvall 1982]. En effet, la technique de présentation des stimulus odorants, l'état et le niveau d'entraînement du jury et bien entendu la méthode de mesure utilisée sont autant de facteurs pouvant affecter la valeur des paramètres calculés [Laffort et Dravnieks 1982, Berglund et Lindvall 1982]. Il est également important de noter que la validité du modèle de Stevens se limite à la région de croissance de l'intensité odorante en fonction de la concentration (zone II de la figure 1.2) et qu'il ne permet pas de prédire la valeur du seuil olfactif ni de l'intensité maximale pouvant être perçue (il peut toutefois être modifié afin de tenir compte du seuil de détection olfactif (C_0) : $I = k (C - C_0)^n$). Des modèles plus complexes ont donc été développés afin de pouvoir représenter l'ensemble

de la fonction reliant l'intensité odorante à la concentration [voir Laffort 1994, Chastrette et al. 1998]. L'avantage d'utiliser ces modèles est cependant limité aux cas plutôt rares où les concentrations du stimulus odorant sont très élevées.

Mesure de concentration-odeur

Le deuxième type d'analyse sensorielle est la mesure de concentration-odeur. Cette méthode, également connue sous le nom de technique de dilution au seuil de détection, consiste à déterminer le nombre de dilutions (Z_{50}) requises pour atteindre le seuil de détection olfactif d'un échantillon odorant (voir équation 1.5). Tel que présenté à la section 1.1.2, le seuil de détection est généralement défini par une réponse positive à la perception d'une odeur par 50% des membres du jury. Par définition, la concentration-odeur (CO) est équivalente au nombre de dilutions effectuées pour atteindre ce seuil. Elle peut également être exprimée en nombre d'unité-odeur par m^3 (uo/ m^3), 1 uo/ m^3 correspondant à la concentration au seuil de détection olfactif [Nagle et al. 1998].

$$Z_{50} = CO = \frac{Q_{air} + Q_{ech}}{Q_{ech}} \quad (1.5)$$

Pour effectuer les mesures de concentration-odeur, un olfactomètre à dilution dynamique est habituellement utilisé. Il s'agit d'un appareil qui permet de diluer un débit de gaz odorant (Q_{ech}) dans un débit d'air inodore (Q_{air}) et de faire la présentation du mélange résultant à un jury, le tout en mode continu. Plusieurs facteurs influencent la mesure de la concentration odeur : la procédure de présentation, le choix des dilutions, la méthode de calcul du seuil et la sélection du jury sont autant d'aspects qui ont un impact sur la valeur mesurée [Dravnieks et Jarke 1980, Dravnieks et al. 1986, AIHA 1989, Bliss et al. 1996]. Il n'est donc pas surprenant de constater que lors d'études de comparaison inter-laboratoires en olfactométrie, les valeurs obtenues d'un laboratoire à l'autre peuvent varier de un, voire même deux ordres de grandeur [Jiang 1996, Schulz et van Harreveld 1996, van Harreveld et Heeres 1997]. Pour que les

résultats puissent être valables, une standardisation des procédures et méthodes est donc requise. À cette fin, plusieurs normes ont été élaborées : standards ASTM E 1432-91 (1997) et E 679-91 (1997), projet de norme européenne CEN TC264 (1998), norme française AFNOR NF X43-101 (1986) et norme allemande VDI 3881 (1986).

La concentration-odeur, qui n'est en fait qu'un multiple du seuil de détection pour un échantillon donné, ne tient pas compte de l'exposant de la loi psychophysique reliant l'intensité à la concentration. Il en résulte que deux échantillons odorants peuvent être caractérisés par une intensité odorante similaire, mais avoir des concentrations-odeur très différentes. Par exemple, des concentrations de 30 ppbv d'allyl mercaptan et de 10 ppbv de sulfure d'allyle ont une intensité odorante comparable alors que leur concentrations-odeurs sont respectivement de 10 uo/m³ et de 5000 uo/m³ [Dravnieks et Jarke 1980]. Cet aspect a amené plusieurs auteurs à critiquer l'utilisation de la mesure de concentration-odeur comme technique de quantification des odeurs [Laffort 1994, Cain 1980, Berglund et Lindvall 1982, Moskowitz et al. 1974]. Il n'en demeure pas moins que cette technique est de plus en plus acceptée comme méthode de mesure des odeurs environnementales [Schulz et van Harreveld 1996], ce qui s'explique en partie par la facilité avec laquelle elle peut être mise en œuvre comparativement aux mesures d'intensité odorante. Il est cependant impératif de considérer les mesures de concentration-odeur comme une indication de la dilution requise pour atteindre une valeur d'intensité odorante donnée, à savoir le seuil de détection olfactif et non comme une mesure directe de l'intensité odorante.

Les analyses sensorielles, que ce soit les mesures d'intensité odorante ou de concentration-odeur, font appel au meilleur instrument de mesure disponible en olfactométrie, le nez humain. À cet égard, les analyses sensorielles comblent plusieurs lacunes caractérisant les analyses physico-chimiques. Le nez humain permet la détection de composés odorants indétectables par les appareils de mesure et la prise en compte des effets d'interaction pouvant survenir dans les mélanges. En somme, les

analyses sensorielles sont donc beaucoup plus représentatives de l'odeur mesurée que les analyses physico-chimiques. Elles comportent cependant un inconvénient majeur, soit l'infrastructure complexe qu'elles nécessitent. En effet, la mise en œuvre d'une méthode de mesure requérant l'utilisation d'un jury humain n'est pas une tâche triviale. Variabilité, adaptation, fatigue, subjectivité, motivation et exposition à des composés toxiques sont autant de problèmes associés aux mesures avec jury [Nagle et al. 1998]. De plus, les implications en ressources temporelle et financière y étant associées sont importantes. L'utilisation des analyses sensorielles est donc restreinte à des applications ponctuelles et exclut toute forme de mesure en ligne.

Suite aux informations présentées, il apparaît que des alternatives aux analyses sensorielles et physico-chimiques sont requises dans le domaine de la mesure des odeurs environnementales. Ces nouvelles méthodes devraient éventuellement permettre une mesure représentative de l'odeur tout en pouvant être implantées de façon automatique. En ce sens, les nez électroniques, qui font l'objet de la section suivante, représentent une voie à explorer.

Avant de passer à la section traitant des nez électroniques, un mot sur une technologie de mesure des odeurs pouvant être qualifiée de technique hybride : la chromatographie en phase gazeuse couplée à la technique du flairage, également connue sous le nom d'odorographie [Ostojic et O'Brien 1996, Zwoboda 1996]. Cette méthode consiste à séparer les constituants d'un mélange odorant par chromatographie et à les soumettre à un jury afin d'identifier les composés odorants sur une base individuelle. Bien que cette méthode soit intéressante étant donné les informations qu'elle permet d'obtenir sur les composés potentiellement responsables de l'odeur globale d'un mélange odorant, elle n'en permet cependant pas la quantification.

1.2.3 Nez électroniques

Les premiers travaux portant sur le développement d'un appareil spécifiquement destiné à la mesure des odeurs remontent aux années 60 [Gardner et Bartlett 1994]. Le terme nez électronique n'est cependant apparu dans la littérature qu'une vingtaine d'années plus tard suite aux recherches menées à l'Université de Warwick en Grande Bretagne par le groupe de Dodd et Persaud [Nagle et al. 1998, Strassburger 1997]. Un nez électronique, ou nez artificiel, associe une série de capteurs chimiques non-spécifiques à un système automatisé de reconnaissance permettant l'interprétation des réponses des capteurs (voir figure 1.4). L'appellation nez électronique s'explique par l'analogie existant entre ce type d'appareil de mesure et le système olfactif humain, les capteurs chimiques jouant le rôle des neurorécepteurs olfactifs et le système de traitement de l'information pouvant être associé au cerveau olfactif.

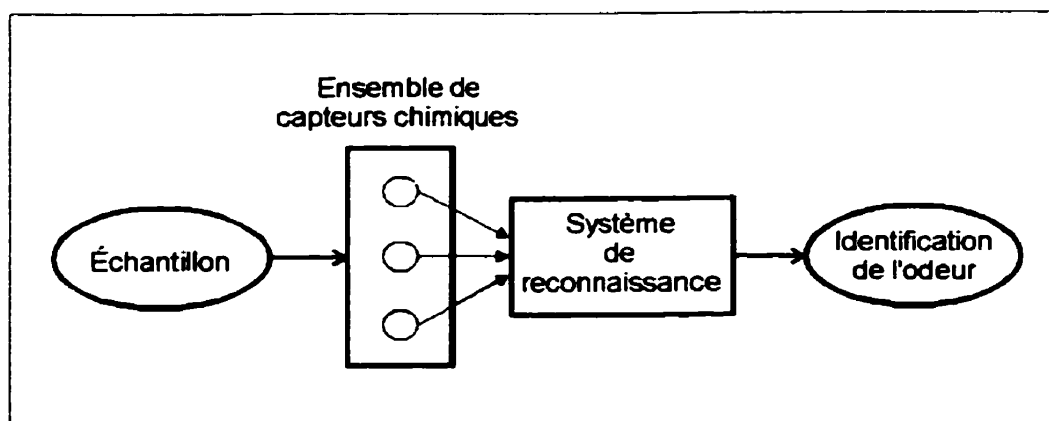


Figure 1.4 – Schéma de principe du nez électronique.

Le principe de fonctionnement du nez électronique repose sur l'utilisation de plusieurs capteurs non-sélectifs qui réagissent en présence de composés volatils, formant ainsi une empreinte caractéristique du mélange odorant à l'étude (voir figure 1.5). Le rôle du système de reconnaissance est de relier cette empreinte électronique à une odeur donnée, suite à un traitement mathématique préalablement implanté sur microprocesseur. Selon

les applications, il est alors possible d'identifier, de détecter ou encore de discriminer différentes odeurs. Dans les paragraphes qui suivent, une revue des principaux types de capteurs chimiques employés dans les nez électroniques est tout d'abord effectuée. Suit ensuite une discussion sur les différentes techniques utilisées pour effectuer le traitement de l'information.

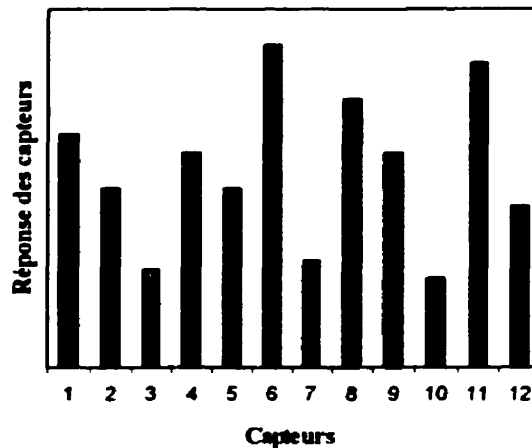


Figure 1.5 – Réponses des capteurs d'un nez électronique formant une empreinte caractéristique de l'odeur mesurée.

Types de capteurs

Il existe plusieurs types de capteurs pouvant être utilisés dans les nez électroniques (voir la liste présentée au tableau 1.2). Le nombre de capteurs employés dans les nez commerciaux varie typiquement d'un seul capteur à quelques dizaines de capteurs (30-40) [Nagle et al. 1998]. Certains nez électroniques permettent la combinaison de différentes technologies de capteurs au sein du même instrument. Parmi les technologies présentées au tableau 1.2, trois d'entre-elles sont utilisées de façon répandue (oxydes métalliques, polymères conducteurs et acoustiques) et elles seront donc détaillées dans les lignes qui suivent (les informations présentées sont tirées de Nagle et al. 1998, Gardner et Bartlett 1994, Kress-Rogers 1997 et de Byfield et May

1996). Pour ce qui est des autres types de capteurs, soit ils sont en phase de développement, soit leur utilisation est encore restreinte.

Tableau 1.2 – Types de capteurs utilisés dans les nez électroniques [Nagle et al. 1998, Gardner et Bartlett 1994, Kress-Rogers 1997].

<i>Types de capteurs</i>	<i>Principe d'opération</i>
Oxydes métalliques	Conductivité électrique
Polymères conducteurs	Conductivité électrique
Acoustiques	Piézo-électricité
Calorimétriques	Conductivité thermique
Optiques	Fluorescence, chimiluminescence
Électro-chimiques	Conductivité électrique
MOSFET	Conductivité électrique

Oxydes métalliques : ces capteurs consistent en des oxydes métalliques semi-conducteurs. L'utilisation du dioxyde d'étain (SnO_2) est la plus répandue, mais les oxydes de titane, de zinc et de tungstène sont également employés. Ces oxydes peuvent être dopés de certains additifs (palladium, platine, germanium), de façon à améliorer et à varier les réponses obtenues. Les composés odorants réagissent avec les molécules d'oxygène chemisorbées à la surface de l'oxyde métallique. Ces réactions entraînent un changement de la conductivité du capteur qui est fonction des espèces chimiques présentes dans le gaz. Pour que la cinétique soit favorable, des températures élevées sont requises (200-400°C). Les avantages et inconvénients de ce type de capteurs sont présentés au tableau 1.3.

Polymères conducteurs : les polymères conducteurs sont des macro-molécules générées par la polymérisation (chimique ou électrochimique) de monomères. Ces monomères sont généralement des molécules aromatiques non-conductrices, telles que pyrrole, aniline et thiophène. La polymérisation confère au polymère des propriétés de semi-

conducteur. Des agents dopants sont parfois utilisés pour modifier les caractéristiques du polymère. Le principe de fonctionnement est basé sur l'interaction entre les molécules odorantes et les chaînes polymériques qui affecte le transfert des électrons, donnant ainsi lieu à un changement de conductivité pouvant être mesuré. Pour connaître les avantages et inconvénients associés à cette technologie de capteurs, se référer au tableau 1.3.

Tableau 1.3 – Avantages et inconvénients des principales technologies de capteurs.

<i>Types de capteurs</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Oxydes métalliques	Grande disponibilité Faibles coûts Sensibilité élevée	Haute température Sensibles à l'humidité Empoisonnement possible Dérive du zéro
Polymères conducteurs	Température ambiante Grande variété de matériaux disponibles Miniaturisation possible Sensibilité élevée	Difficultés de reproductibilité dans la préparation des capteurs Très sensibles à l'humidité Empoisonnement possible Dérive du zéro
Acoustiques	Sensibilité à l'humidité négligeable Température ambiante Sensibilité et stabilité élevées	Composantes électroniques complexes requises Déflecteur de fréquence sujet à une dérive de sa fréquence de résonance

Acoustiques : les capteurs acoustiques sont basés sur l'utilisation de matériaux ayant des propriétés piézo-électriques que l'on recouvre d'une mince couche polymère. Les molécules odorantes sont absorbées/adsorbées dans le polymère, causant une variation de la masse du capteur, ce qui induit un changement mesurable de la fréquence de résonance du capteur. Il existe deux types de capteurs acoustiques employés dans les nez électroniques : les « bulk acoustic wave » et les « surface acoustic wave ». Dans le

premier cas, l'oscillation se propage à travers le volume du capteur alors que dans le deuxième cas, seule sa surface est affectée, mais à une fréquence beaucoup plus élevée (centaines de MHz vs 10 MHz). Les avantages et inconvénients de ce type de capteurs sont résumés au tableau 1.3.

Systèmes de traitement et de reconnaissance de l'information

La première étape du traitement des réponses des capteurs consiste à convertir les signaux analogiques en information numérique. Par la suite, on procède généralement à une transformation des réponses des capteurs de façon à tenir compte des valeurs respectives des lignes de base de chaque capteur (c.-à-d. en absence d'exposition à un échantillon odorant). Deux modèles couramment employés à cette fin sont représentés par les équations 1.6 a et b [Gardner et Bartlett 1994]. Dans le premier cas, la réponse du capteur (R_i) est simplement divisée par la valeur de la ligne de base (R_{0i}), alors que dans le deuxième cas, c'est la différence ($R_i - R_{0i}$) qui est divisée par R_{0i} .

$$x_i = \frac{R_i}{R_{0i}} \quad (1.6 \text{ a})$$

$$x_i = \frac{(R_i - R_{0i})}{R_{0i}} \quad (1.6 \text{ b})$$

Après transformation, les données formant l'empreinte caractéristique de l'odeur en question peuvent être analysées par le biais de techniques mathématiques. Différentes méthodes statistiques sont employées à cette fin. Certaines sont de type paramétriques (analyse discriminante, « template matching ») alors que d'autres sont non-paramétriques (analyse en composante principale, analyse en clusters, réseaux de neurones artificiels). Le choix de la technique d'analyse la plus appropriée dépend évidemment de l'application considérée. On note toutefois que les réseaux de neurones artificiels sont particulièrement bien adaptés à ce type d'application et que leur utilisation dans les nez électroniques est très répandue [Byfield et May 1996].

À l'heure actuelle, l'utilisation des nez électroniques est principalement limitée à des applications de contrôle de la qualité, plus spécifiquement dans des domaines comme l'agro-alimentaire et l'industrie des parfums et cosmétiques [Strassburger 1997]. La majorité de ces applications sont en fait des problèmes de classification. Par exemple, classer des grains de café selon leur provenance ou encore déterminer la présence (ou l'absence) d'un contaminant dans des échantillons aqueux [Singh et al. 1996]. On cherche cependant à diversifier les champs d'application du nez électronique et plusieurs auteurs ont identifié les odeurs environnementales comme étant une application potentiellement intéressante pour les nez électroniques [Gardner et Bartlett 1994, Nagle et al. 1998, Kress-Rogers 1997]. En effet, si un tel appareil pouvait être entraîné à quantifier les odeurs environnementales de façon adéquate (que ce soit en termes d'intensité odorante ou de concentration-odeur), il deviendrait l'alternative parfaite aux mesures physico-chimiques et sensorielles. La problématique associée aux mesures d'odeurs environnementales est toutefois beaucoup plus complexe qu'un simple problème de classification. On cherche ici à effectuer l'approximation de la fonction reliant les réponses des capteurs du nez électronique à la variable continue qu'est l'intensité odorante (ou la concentration-odeur). Un nombre très restreint de recherches ont été réalisées sur la possibilité d'utiliser les nez électroniques comme instruments de quantification des odeurs. Dans le domaine de l'agriculture, Hobbs et al. (1995) ont tenté, sans grand succès, de corréler les réponses d'un nez électronique à des mesures de concentration-odeur pour des odeurs de fumiers de porc et de poulet. Dans le même secteur d'activités, Persaud et al (1996) ont effectué une régression linéaire entre la réponse moyenne des capteurs d'un nez électronique et des mesures de concentration-odeur effectuées sur des échantillons de fumier de porc. Ils ont ainsi obtenu un coefficient de corrélation de 0,7. Leurs données présentent toutefois une grande dispersion qu'ils imputent à la variabilité des échantillons, à la variabilité du jury et à la variabilité des réponses des capteurs. La même approche (régression linéaire entre la réponse moyenne des capteurs et la concentration odeur) a été utilisée par

Misselbrook et al. (1997) pour des odeurs prélevées lors de l'épandage de fumier. Leurs données présentent également une grande variabilité. Toujours dans le domaine de l'agriculture, Shiffman et al. (1998) rapportent qu'ils ont réussi à reproduire des mesures d'intensité odorante associées à des odeurs de fumier de poulet à l'aide d'un nez électronique. Leurs résultats n'ont cependant pas encore été publiés. Finalement, Stuetz et al. (1999) ont utilisé des corrélations canoniques afin de représenter la relation entre la réponse d'un nez électronique et des mesures de concentration odeur pour des échantillons prélevés dans des stations d'épuration des eaux. Leurs résultats indiquent que l'approche est valable pour le cas d'échantillons provenant d'une même source, mais qu'elle n'est pas applicable lorsque les échantillons sont prélevés dans des stations différentes. Il apparaît donc que la possibilité d'utiliser les nez électroniques pour quantifier les odeurs environnementales doit faire l'objet d'études plus poussées afin d'en déterminer la faisabilité. Plus particulièrement, contrairement aux travaux effectués jusqu'à présent, des études doivent être réalisées en utilisant des échantillons odorants de composition contrôlée, de façon à limiter la variabilité des données.

1.3 Mélanges odorants

L'exposition à des odeurs formées d'une seule espèce de molécule odorante est plutôt rare. Dans la vaste majorité des cas, les odeurs que nous percevons sont un mélange plus ou moins complexe renfermant différents composés odorants. Cette situation est particulièrement vraie dans le cas des odeurs environnementales. L'étude des mélanges odorants est rendue nécessaire par les interactions physiologiques qui surviennent dans le système olfactif humain lorsqu'il est soumis à plusieurs substances odorantes. En effet, lorsque deux odeurs sont combinées, l'intensité odorante de l'odeur résultante n'est pas nécessairement égale à la somme des intensités des odeurs prises séparément. Les interactions dont il est ici question excluent les interactions chimiques pouvant survenir dans les mélanges gazeux. On parle donc de mélanges odorants parfaitement déterminés en terme de composition [Laffort 1991].

Les interactions physiologiques peuvent avoir lieu à trois niveaux dans le système olfactif : au niveau des récepteurs, en périphérie du système nerveux central (signaux en route vers les bulbes olfactifs) et au sein même du système nerveux central (cerveau olfactif) [Berglund et al. 1976]. Les expériences de Cain (1975) ont toutefois démontré que les interactions entre composés odorants ont principalement lieu à un niveau supérieur aux récepteurs olfactifs.

Avant d'étudier les différents types d'interaction possibles, il importe de revenir sur la question soulevée à la section 1.1.1, à savoir si le sens de l'olfaction est de type synthétique ou analytique. Si le sens de l'olfaction est analytique, cela implique qu'il est possible de percevoir les odeurs individuelles des composantes d'un mélange (perception hétérogène). Par contre, s'il est synthétique, les composés odorants forment une odeur unique, caractéristique du mélange (perception homogène) [Berglund et Olsson 1993 b]. Bien que dans la majorité des études réalisées sur les mélanges odorants la perception de l'odeur soit considérée comme étant homogène, certains auteurs [Laing et al. 1984, Laing et al. 1993] ont démontré qu'il était possible de demander aux sujets d'estimer les intensités odorantes associées aux composantes d'un mélange d'odeurs. On pourrait donc qualifier les mélanges odorants de mélanges homogènes analysables [Engen 1982].

Les différentes possibilités d'interaction pouvant être observées au sein de mélanges odorants homogènes sont présentées à la figure 1.6. La majorité des études effectuées concluent que les phénomènes les plus souvent observés sont les cas d'addition partielle (l'intensité du mélange est plus grande que chacune des intensités individuelles de ses composantes, mais inférieure à leur somme) et de compromis (l'intensité résultante se situe entre les valeurs des intensités des odeurs formant le mélange) [Cain et Drexler 1974, Engen 1982, Berglund et Olsson 1993 b]. On notera également que les phénomènes extrêmes de synergie et de neutralisation sont peu documentés et que leur

acceptabilité comme types d'interaction possibles n'est pas unanimement reconnue [Cain et Drexler 1974, Engen 1982]. Il est à noter que dans la présente discussion, la référence pour l'étude des interactions est l'addition simple. Or, bien que d'un point de vue pratique cette référence soit utile, il n'en demeure pas moins que théoriquement elle présente une lacune importante. En effet, lorsqu'on additionne deux concentrations d'une même substance, l'intensité du mélange ainsi formé est toujours inférieure à la somme des intensités individuelles (l'exposant du modèle de Stevens étant toujours inférieur à 1, voir section 1.2.2). Il en découle donc que la limite entre hypo-addition et hyper-addition définie par l'addition simple n'est pas porteuse en elle-même d'une information tellement pertinente [Laffort 1991]. Faute de mieux, elle n'en demeure pas moins la référence employée.

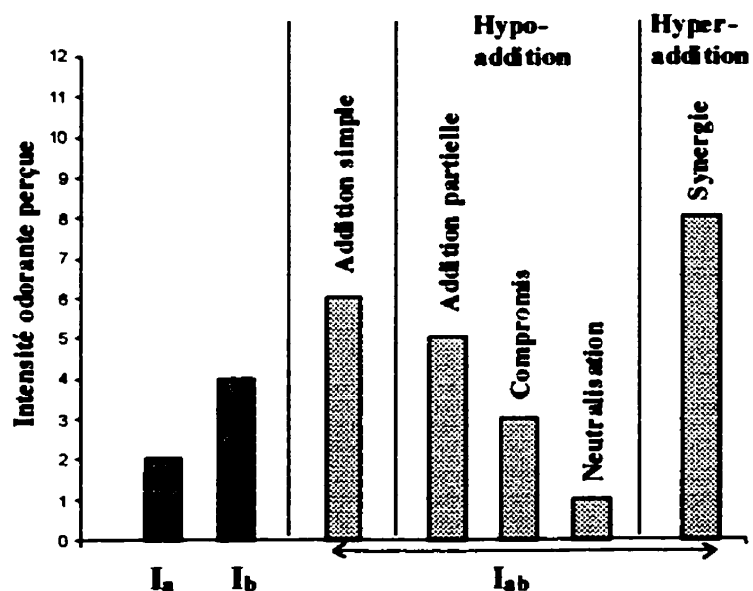


Figure 1.6 – Types d'interactions possibles dans un mélange binaire homogène (d'après Berglund et al. (1976) et Cain et Drexler (1974)). I_a et I_b sont les intensités odorantes des deux composés non-mélangés et I_{ab} l'intensité odorante du mélange résultant.

Différents modèles ayant pour objectif d'exprimer l'intensité odorante d'un mélange en fonction de caractéristiques propres à ses composantes ont été proposés dans la littérature. Deux approches sont utilisées : les modèles psychophysiques, qui visent à exprimer l'intensité du mélange (I_{ab}) en fonction des concentrations des composés (C_a et C_b) et les modèles perceptuels qui relient pour leur part l'intensité du mélange (I_{ab}) aux intensités de ses composantes (I_a et I_b) [Berglund et Olsson 1993 a et b]. Une revue de ces différents modèles est présentée. Étant donné que la majorité d'entre-eux ont été développés pour des mélanges binaires et pour simplifier la notation, les modèles sont présentés pour le cas de mélanges de deux composés odorants. L'extension de certains de ces modèles pour les mélanges de plus de deux composés est cependant abordée lorsqu'il s'avère pertinent de la faire. Les modèles sont présentés dans un ordre semi-chronologique, en fonction de leur période de développement et selon les liens qui existent entre eux.

1.3.1 Premiers travaux

Les travaux réalisés avant le début des années 70 ont en commun d'avoir porté sur le développement de modèles de type psychophysique. Bien que cette démarche semble la plus logique, elle n'a cependant pas débouchée sur des résultats très probants (voir Laffort 1991 pour plus de détails). On retiendra de cette période le modèle de Guadagni et al. (1963) présenté à l'équation 1.7. Le principe de ce modèle est l'addition de concentration-odeur (voir section 1.2.2) et son applicabilité est limitée à des niveaux d'intensité odorante avoisinant le seuil de détection olfactif. Ainsi, le mélange est inodore lorsque CO_{ab} est inférieure à 1, et odorant dans le cas opposé. Ce modèle a connu un succès mitigé, dépendant des applications, et il n'est pratiquement plus employé aujourd'hui [Laffort 1991].

$$CO_{ab} = \frac{C_a}{C_{0a}} + \frac{C_b}{C_{0b}} \quad (1.7)$$

1.3.2 Modèle vectoriel

En 1973, Berglund et al. ont proposé d'utiliser les intensités des composantes individuelles d'un mélange odorant comme variables indépendantes d'un modèle de type perceptuel, le modèle vectoriel. Ce modèle, comme son nom l'indique, est basé sur l'addition vectorielle des intensités des composés formant le mélange odorant tel que schématisé à la figure 1.7 (voir aussi équation 1.8). L'angle entre les deux vecteurs I_a et I_b , noté α , étant une constante pour une paire de composés odorants donnés. Ce modèle s'est avéré être très efficace dans le cas de mélanges binaires comme en témoignent plusieurs études [Berglund et al. 1973, Berglund 1974, Cain et Drexler 1974, Cain 1975, Moskowitz et Barbe 1977, Berglund et Olsson 1993 b]. Bien qu'ayant été au départ élaboré pour des mélanges de type homogène et pour des intensités évaluées par estimation directe, le modèle s'est également avéré applicable pour des mélanges hétérogènes et pour d'autres méthodes d'évaluation [voir entre autre les études de Laing et al. 1984 et 1993]. Les valeurs de l'angle α obtenues expérimentalement varient entre 99° [Berglund et Olsson 1993 b] et 141° [Moskowitz et Barbe 1977]. La supériorité du modèle vectoriel sur les modèles dits simples tels que le modèle de la plus forte composante (équation 1.9), la moyenne géométrique (1.10) ou la moyenne arithmétique (1.11) ne fait pas de doutes. En fait, le modèle vectoriel demeure encore aujourd'hui le modèle de référence en olfactométrie. Il n'en demeure pas moins que ce modèle comporte un certain nombre de lacunes importantes. Tout d'abord, sa généralisation n'est pas possible étant donné qu'il n'est pas applicable au cas d'un mélange de deux concentrations d'un même composé odorant [Cain 1975]. Par ailleurs, il a été démontré que lorsque ce modèle est utilisé pour des mélanges comprenant plus de deux composés, il tend à sous-estimer l'intensité odorante du mélange [Berglund 1974, Moskowitz et Barbe 1977]. Un autre problème pouvant survenir lors de l'emploi du modèle vectoriel pour des mélanges multi-composants est la génération de valeurs d'intensité imaginaires tel que démontré par Laffort et Dravnieks (1982). La non-possibilité de prédire des

effets synergiques (à $\alpha = 0$ correspond l'addition simple) et la symétrie intrinsèque du modèle sont deux autres limitations associées au modèle vectoriel.

$$I_{ab} = (I_a^2 + I_b^2 + 2 I_a I_b \cos \alpha)^{0.5} \quad (1.8)$$

$$I_{ab} = \sup \{I_a, I_b\} \quad (1.9)$$

$$I_{ab} = (I_a \times I_b)^{0.5} \quad (1.10)$$

$$I_{ab} = \frac{I_a + I_b}{2} \quad (1.11)$$

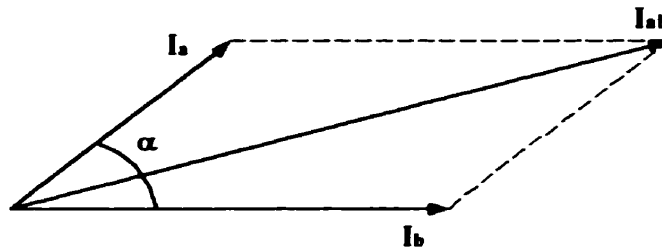


Figure 1.7 – Principe du modèle vectoriel proposé par Berglund et al. (1973).

1.3.3 Modèle en U

Dans leur article de 1979, Patte et Laffort ont défini deux concepts destinés à servir d'outil d'appréciation des modèles de prédiction d'intensité odorante : σ , qui exprime l'écart par rapport à l'additivité (équations 1.12) et τ , qui est une proportion de l'intensité perçue (équation 1.13). Dans la même étude, ces auteurs ont proposé l'utilisation d'un nouveau modèle perceptuel, le modèle en U, inspiré du modèle vectoriel (équation 1.14). Il ont démontré en utilisant les concepts de σ et τ et les données de Cain et Drexler (1974) que le modèle en U présentait une légère supériorité

sur le modèle vectoriel en terme d'ajustement des données. Des études ultérieures ont cependant montré que les différences entre les deux modèles sont négligeables [Laffort 1991]. Le modèle en U possède néanmoins deux avantages sur le modèle vectoriel : ses valeurs d'angle α sont caractérisées par un écart-type beaucoup plus faible que dans le cas du modèle vectoriel et il ne génère pas de valeurs imaginaires pour les mélanges de plus de deux composés [Laffort 1991, Laffort et Dravnieks 1982].

$$\sigma = \frac{I_{ab}}{I_a + I_b} \quad (1.12)$$

$$\tau = \frac{I_b}{I_a + I_b} \quad (1.13)$$

$$I_{ab} = I_a + I_b + 2 \cos \alpha (I_a I_b)^{0.5} \quad (1.14)$$

1.3.4 Modèles UPL et UPL2

Les modèles UPL [Laffort et Dravnieks 1982] et UPL2 [Laffort 1989] ont été développés dans l'optique de conjuguer le modèle en U au modèle de Stevens (Power Law). Dans le cadre de ces modèles, la procédure de calcul de l'angle α est modifiée de façon à tenir compte des exposants du modèle de Stevens de chaque composé présent dans le mélange (voir Laffort et Dravnieks 1982 et Laffort 1991 pour les détails). Bien que ces modèles présentent en théorie des caractéristiques intéressantes (couplage de modèles psychophysique et perceptuel), les résultats obtenus jusqu'à présent à l'aide de ceux-ci se sont révélés inférieurs à ceux obtenus avec les modèles vectoriel et en U [Laffort et Dravnieks 1982]. La complexité des procédures de calculs qu'ils requièrent représente également un frein à leur utilisation.

1.3.5 Modèle de Schutte

Schutte (1985) a proposé l'utilisation d'un modèle psychophysique basé sur le modèle de Stevens et sur des indices d'interaction entre les composés odorants formant le mélange. Il en a démontré la validité en comparant ses performances au modèle en U (données de Laffort et Dravnieks 1982) et au modèle vectoriel (données de Laing et Wilcox 1983). La principale caractéristique de ce modèle est qu'il présuppose une valeur constante de l'exposant n de la loi de puissance ($n = 0,6$). Cette imposition étant contraire aux observations expérimentales, l'attrait de ce modèle en est par le fait même considérablement réduit [Laffort 1991].

1.3.6 Modèles des rapports constants (équiration)

Le modèle des rapports constants est un autre modèle de type psychophysique [Frijters et Oude Ophuis 1983, Frijters 1987]. D'abord développé pour des mélanges de saveurs, ce modèle a ensuite été employé en olfaction. Valable dans des conditions bien particulières (mélanges de type équiration) ce modèle s'avère plus ou moins applicable pour les mélanges odorants [Laffort 1991].

1.3.7 Modèles basés sur des analyses de régression

Une autre approche consiste à développer des modèles empiriques basés sur des analyses de régression ou d'autres méthodes numériques analogues. Cette option s'applique autant pour le développement de modèles psychophysique que perceptuel. Un nombre très restreint d'auteurs s'est intéressé à cette possibilité. Moskowitz et Barbe (1977) ont tenté de prédire l'intensité odorante de mélanges comptant jusqu'à cinq composés à l'aide de régressions linéaires. Lors de leur étude, ils ont testé deux approches : la première consistant à prédire l'intensité odorante en fonction des intensités individuelles et la seconde en fonction de la présence ou de l'absence des composés odorants. Les deux approches se sont révélées inadéquates. Plus récemment, Maternova et al. (1996) ont utilisé différentes techniques mathématiques (régression

linéaire multiple, analyse discriminante et réseaux de neurones artificiels) dans le but de corréler des mesures de concentration-odeur à des analyses physico-chimiques dans le contexte d'un problème de pollution olfactive particulier (émissions de cokerie). Les résultats présentés dans leur publication sont toutefois très incomplets et ne permettent pas de confirmer leurs conclusions.

1.3.8 Travaux futurs

Suite à la présentation des différents modèles actuellement disponibles, il est possible de constater que seul le modèle vectoriel (et dans une moindre mesure le modèle en U) a vraiment fait l'objet d'une validation expérimentale poussée. Toutefois, tel que mentionné précédemment, ce modèle comporte plusieurs lacunes importantes qui limitent ses possibilités d'application à des situations réelles. Il apparaît donc que des recherches supplémentaires sont requises afin de développer de nouvelles approches permettant de modéliser les interactions de composés odorants au sein de mélanges. De façon pratique, il serait évidemment souhaitable de pouvoir modéliser sur la base des concentrations chimiques plutôt que sur les intensités odorantes individuelles. Les modèles de type psychophysique devraient donc être favorisés, ce qui permettrait de quantifier l'odeur d'un mélange sur la base d'une analyse physico-chimique sans avoir à mesurer les intensités odorantes de ses composantes. Par ailleurs, étant donné la méconnaissance des mécanismes de fonctionnement du système olfactif (voir section 1.1.1), les approches de modélisation phénoménologiques sont pour l'instant hors de question, laissant toute la place aux modèles empiriques.

1.4 Mise en contexte du projet

Suite à cette revue de la littérature, cinq constatations majeures s'imposent :

1. La compréhension des mécanismes de fonctionnement de l'olfaction est encore très limitée, ce qui a pour conséquence de réduire considérablement les possibilités de modélisation des phénomènes impliqués dans la perception des odeurs (section 1.1).
2. Les analyses physico-chimiques, première approche pouvant être utilisée pour quantifier les odeurs, possèdent des limitations majeures; la principale étant qu'elles ne prennent pas en compte les interactions physiologiques survenant dans les mélanges odorants (section 1.2).
3. Les analyses sensorielles, deuxième approche employée pour quantifier les odeurs, du fait qu'elles sont basées sur l'utilisation du nez humain comme instrument de mesure, sont restreintes dans leur application (section 1.2).
4. Le nez électronique, un appareil de mesure des odeurs de développement relativement récent, présente des perspectives d'utilisation intéressantes pour la quantification des odeurs (section 1.2).
5. Les modèles actuellement disponibles pour représenter les interactions de composés odorants au sein de mélanges sont peu nombreux et aucun d'entre eux ne permet la détermination de l'intensité odorante d'un mélange multi-composants sur la base de sa composition chimique (section 1.3).

Suite aux constatations 2 et 3 et tel que mentionné dans l'introduction, il apparaît que des alternatives aux techniques de quantification des odeurs existantes doivent être développées afin de combler les limitations qui leur sont propres. La première approche qui est proposée est de développer des réseaux de neurones artificiels qui, suite à un entraînement préalable, permettraient la quantification de l'odeur de mélanges odorants sur la base d'analyses physico-chimiques. Une approche de type purement empirique comme la modélisation par réseaux de neurones artificiels est ici justifiée par la

mauvaise compréhension de la phénoménologie du système olfactif (point 1). On notera également que ces modèles combleraient les lacunes des modèles déjà existants (point 5). La deuxième approche proposée consiste à utiliser les nez électroniques comme appareils de mesure pour quantifier les odeurs (point 4). Dans ce cas, des réseaux de neurones artificiels seraient entraînés à prédire des mesures d'intensité odorante (ou de concentration-odeur) en fonction des réponses des capteurs d'un nez électronique.

La pertinence d'utiliser les réseaux de neurones artificiels dans les approches de quantification des odeurs proposées sera justifiée plus en détails dans le chapitre suivant qui traite de la modélisation par réseaux de neurones artificiels.

CHAPITRE 2 – MODÉLISATION PAR RÉSEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS

Ce chapitre est consacré à la modélisation par réseaux de neurones artificiels (RNA). Suite à une brève introduction au concept des RNA (section 2.1), leur utilisation en olfactométrie est abordée (section 2.2). La dernière section du chapitre décrit pour sa part les réseaux développés dans le cadre du projet ainsi que leur implantation sur microprocesseur (section 2.3).

2.1 Introduction aux RNA

Un réseau de neurones artificiels est un outil mathématique dont le principe de fonctionnement s'inspire du cerveau humain et qui peut être entraîné à réaliser des tâches particulières [Hagan et al. 1996]. Les RNA sont des processeurs non-linéaires basés sur un traitement de l'information en parallèle et permettant de stocker des connaissances dans le but de les rendre utilisables. Ils s'apparentent au cerveau humain selon deux aspects [Haykin 1994] :

1. Les connaissances acquises par le réseau le sont par le biais d'un processus d'apprentissage.
2. Les forces des connections inter-neurones, nommées poids synaptiques, sont utilisées pour stocker les connaissances.

La figure 2.1 présente de façon schématique les différentes composantes d'un neurone typique de RNA. Ce neurone relie un vecteur d'entrée de dimension n (\mathbf{x}) à un scalaire de sortie (y_k) (l'indice k est utilisé pour identifier le neurone). Les poids synaptiques (w_{k1} à w_{kn}) ainsi que le biais (b_k) sont les paramètres ajustables du neurone. Deux

fonctions sont utilisées : la fonction sommation (Σ) qui permet d'obtenir la valeur intermédiaire (v_k) ainsi que la fonction d'activation (f), qui est généralement une fonction non-linéaire. Les équations 2.1 a et b présentent les calculs effectués au sein d'un tel neurone. Dans les RNA, les neurones sont répartis sous forme de couches (voir figure 2.2). Le nombre de couches et le nombre de neurones par couche utilisés sont fonction de l'application.

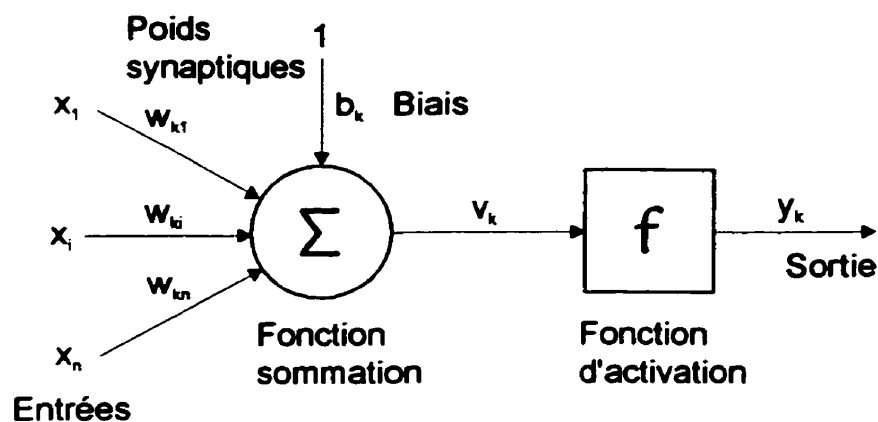


Figure 2.1 – Schéma d'un neurone.

$$v_k = \sum_{i=1}^n w_{ki} x_i + b_k \quad (2.1 \text{ a})$$

$$y_k = f(v_k) \quad (2.1 \text{ b})$$

2.2 Utilisation des RNA en olfactométrie

Jusqu'à présent, l'utilisation des réseaux de neurones en olfactométrie s'est limitée aux systèmes de reconnaissance des nez électroniques. Tel que mentionné à la section 1.2.3, les nez électroniques sont principalement employés dans le domaine du contrôle de la

qualité pour des problèmes de classification d'odeurs. Les RNA se sont avérés particulièrement efficaces pour réaliser ce genre de tâches (voir par exemple Hong et al 1996, Gardner et al. 1996 et Hashem et al. 1995).

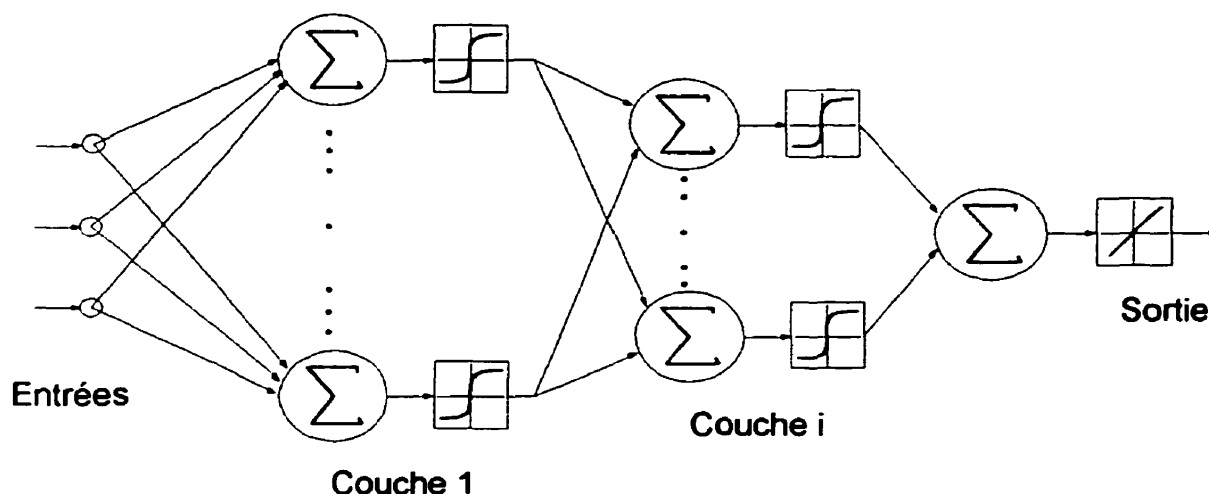


Figure 2.2 – Schéma d'un RNA.

Dans le présent projet, l'objectif visé est différent. Les RNA ne sont plus utilisés à titre de classificateurs, mais plutôt comme modèles permettant l'approximation d'une fonction donnée. Dans le cas de la première approche proposée, on désire développer un RNA permettant de prédire la quantification d'un mélange odorant en fonction des concentrations chimiques des composés formant le mélange. Cette tâche est illustrée à la figure 2.3. Les entrées du réseau sont les concentrations chimiques des composés formant le mélange alors que sa sortie est la mesure d'intensité odorante ou de concentration-odeur. Le rôle du RNA consiste donc à approximer la fonction F reliant l'intensité odorante (I) ou la concentration-odeur (CO) aux concentrations des n composés présents dans le mélange (C_1 à C_n) (voir équation 2.2). De façon similaire, les RNA employés dans le cadre de la deuxième approche sont également destinés à prédire la quantification d'une odeur, mais cette fois-ci sur la base des réponses des capteurs d'un nez électroniques (voir figure 2.4). On désire alors faire l'approximation de la

fonction G reliant l'intensité odorante ou la concentration-odeur aux réponses des m capteurs d'un nez électroniques (R_1 à R_m) (voir équation 2.3).

$$I = F_1(C_1, C_2, \dots, C_n) \text{ ou } CO = F_2(C_1, C_2, \dots, C_n) \quad (2.2)$$

$$I = G_1(R_1, R_2, \dots, R_m) \text{ ou } CO = G_2(R_1, R_2, \dots, R_m) \quad (2.3)$$

Dans les deux cas, les réseaux développés devront faire l'objet d'une étape d'entraînement préalablement à leur utilisation comme outils prédictifs. Cette étape d'entraînement consiste à fournir au réseau des valeurs d'entrées pour lesquelles les réponses de sortie (intensité odorante ou concentration-odeur) sont connues et de procéder à l'ajustement des poids synaptiques en conséquence.

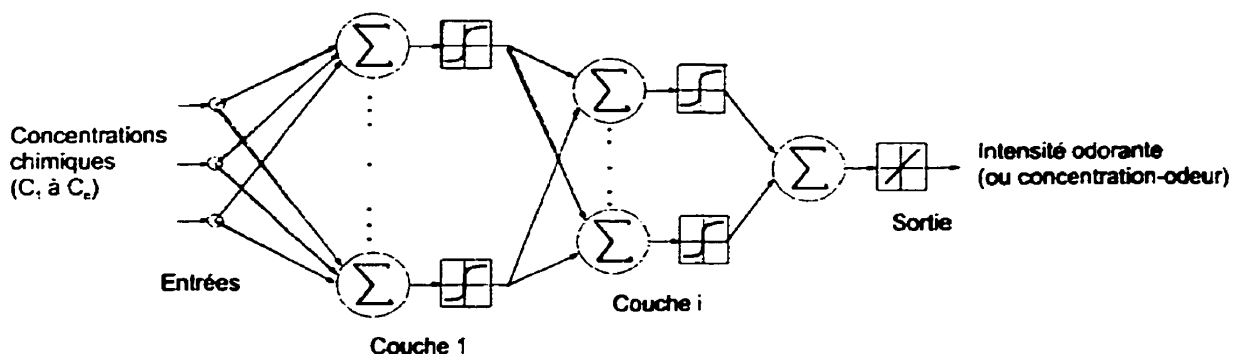


Figure 2.3 – Schéma du RNA pour la première approche proposée.

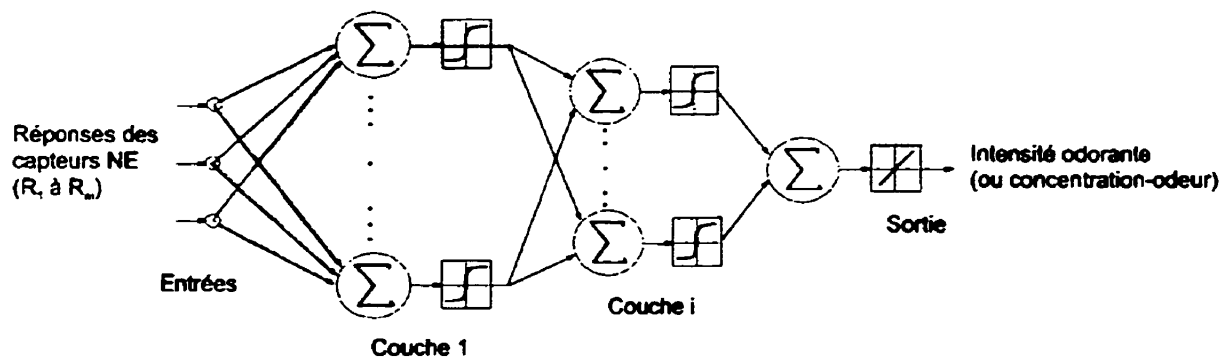


Figure 2.4 – Schéma du RNA pour la deuxième approche proposée.

2.3 RNA développés dans le cadre du projet

2.3.1 Paradigme d'apprentissage

Le processus d'apprentissage d'un RNA peut se faire selon deux paradigmes d'apprentissage : supervisé ou non-supervisé [Hagan et al. 1996]. Les problèmes considérés consistent en des approximations de fonction (voir équations 2.2 et 2.3). Ce type de tâche est un candidat idéal pour un apprentissage supervisé [Haykin 1994]. L'entraînement des réseaux a donc été effectué en mode supervisé en utilisant des ensembles de données expérimentales (voir figure 2.5). Dans le cas de la première approche, les ensembles étaient formés des valeurs de concentrations chimiques (entrées du réseau) et des réponses correspondantes d'intensité odorante ou de concentration-odeur (sortie du réseau). Pour la deuxième approche, les ensembles se composaient des réponses des capteurs d'un nez électronique (entrées du réseau) et des valeurs correspondantes d'intensité odorante ou de concentration-odeur (sortie du réseau).

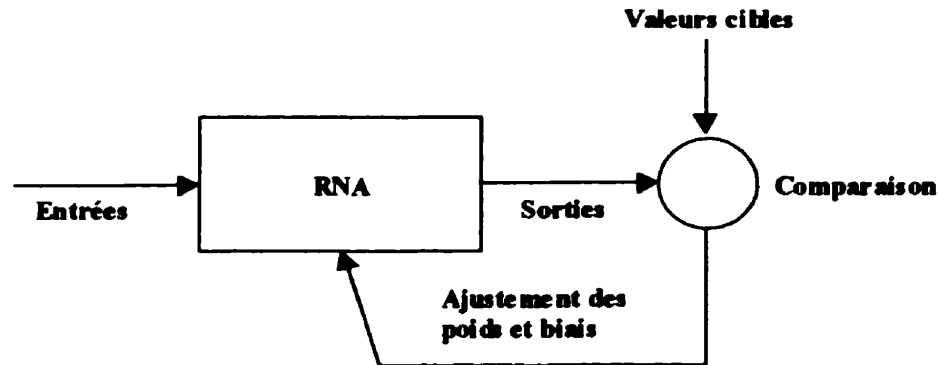


Figure 2.5 – Principe de l'apprentissage supervisé (adapté de Demuth et Beale 1998).

Les données expérimentales étaient toujours divisées en deux sous-ensembles : les données d'entraînement et les données de validation. Les données d'entraînement étaient employées lors de la phase d'ajustement des poids synaptiques du réseau (étape d'entraînement du RNA). Par la suite, les capacités de généralisation du réseau ainsi développé étaient testées à l'aide du sous-ensemble formé des données de validation. Cette pratique a pour objectif d'éviter les problèmes de mauvaise généralisation (« overfitting ») qui surviennent lorsque la totalité des données est utilisée pour entraîner le réseau.

2.3.2 Architecture

L'architecture qui a été retenue est le réseau perceptron multi-couches (MLP). Cette architecture a déjà été utilisée avec succès pour résoudre un grand nombre de problèmes. Un réseau multi-couches, entraîné avec une règle de rétro-propagation de l'erreur, permet en effet d'approximer raisonnablement bien n'importe quelle fonction non-linéaire [Demuth et Beale 1998]. Les réseaux à bases radiales (RBF) étaient une autre possibilité. Ces réseaux ont l'avantage de pouvoir être entraînés très rapidement. Cependant, dû au fait que les RBF effectuent des approximations locales, leur capacité de généralisation est moindre et ils nécessitent un grand nombre de vecteurs

d'entraînement. Selon Hassoun (1995), un réseau RBF requiert typiquement dix fois plus de données d'entraînement qu'un MLP entraîné par rétro-propagation de l'erreur. Ces données étant très limitées pour les applications dont il est ici question, l'architecture MLP a donc été sélectionnée.

Les RNA qui ont été développés se composent d'une première couche constituée des valeurs d'entrées du réseau ainsi que de deux couches de neurones : une couche cachée et une couche de sortie. Le nombre d'entrées est égal au nombre de composés présents dans le mélange dans le cas de la première approche (n concentrations chimiques) et égal au nombre de capteurs du nez électronique employé pour la deuxième approche (m capteurs). La couche cachée compte un nombre de neurones variable selon l'application. Le nombre de neurones optimal devant être utilisé sur cette couche a été déterminé expérimentalement pour chaque réseau développé. Un nombre de neurones trop petit rend difficile l'approximation de la fonction alors que trop de neurones résulte en une mauvaise généralisation. La couche de sortie est pour sa part formée d'un seul neurone. La fonction d'activation employée dans les neurones de la couche cachée est la fonction tangente hyperbolique (équation 2.4). La fonction linéaire (équation 2.5) est quant à elle utilisée pour le neurone de sortie. On notera finalement que des liens synaptiques sont présents entre chaque neurones de deux couches adjacentes et que des biais sont utilisés pour tous les neurones.

$$y_k = \frac{1 - \exp(-v_k)}{1 + \exp(-v_k)} \quad (2.4)$$

$$y_k = v_k \quad (2.5)$$

2.3.3 Règle d'apprentissage

L'entraînement des RNA développés a été réalisé à l'aide d'un algorithme de rétro-propagation de l'erreur. La rétro-propagation de l'erreur est basée sur un apprentissage par la règle de correction de l'erreur (voir Haykin 1994 pour une présentation de la technique). L'algorithme de Levenberg-Marquardt [Demuth et Beale 1998] a été utilisé lors des simulations étant donné que cette technique est beaucoup plus rapide que la méthode de descente du gradient standard utilisée dans la rétro-propagation de l'erreur. L'entraînement des RNA a été réalisé en mode « batch », c'est-à-dire que l'ajustement des poids synaptiques et des biais était effectué après chaque présentation de l'ensemble des points d'entraînement. Lors de l'étape d'entraînement du réseau, une fonction de performance doit être employée afin de pouvoir déterminer la meilleure combinaison possible des paramètres ajustables. La fonction qui a été utilisée lors des simulations (*msereg*) est représentée par l'équation 2.6. Elle tient compte de l'erreur quadratique moyenne (*mse*) telle que définie par l'équation 2.7 (moyenne des carrés des erreurs de prédiction pour les *n* points d'entraînement) ainsi que de la moyenne des carrés des poids et biais du réseau (*msw*) (équation 2.8). La valeur optimale du paramètre γ est propre à chaque problème et différentes valeurs ont donc été employées pour les réseaux développés.

$$msereg = \gamma mse + (1 - \gamma) msw \quad (2.6)$$

$$mse = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (e_i)^2 \quad (2.7)$$

$$msw = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N w_j^2 \quad (2.8)$$

2.3.4 Pré-traitement des données

Les performances d'un RNA peuvent parfois être améliorées en procédant à un pré-traitement des données. Il est entre autre recommandé de normaliser les données d'entrée du réseau. Par exemple, dans le cas de la première approche proposée, les entrées du réseau sont formées de concentrations chimiques qui peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur d'un composé à l'autre. Il est donc nécessaire de procéder à leur normalisation de façon à éviter l'obtention de réseaux déséquilibrés. Dans le cas présent, les différentes composantes des vecteurs d'entrée étaient donc normalisées de façon à être comprises dans l'intervalle $[-1,1]$. Cette normalisation était effectuée en assignant la valeur 1 à la plus grande concentration rencontrée pour un composé donné et -1 à la plus petite. Les autres concentrations se voyaient par la suite attribuées des valeurs comprises dans l'intervalle $[-1,1]$ de façon linéairement proportionnelle.

2.3.5 Implantation

Tous les RNA développés dans le cadre du projet ont été simulés dans l'environnement MATLAB, version 5.2 (The MathWorks, Inc., Natick, MA, É.-U.) à l'aide des fonctions pré-définies dans le Neural Network Toolbox [Demuth et Beale 1998].

CHAPITRE 3 – PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre décrit les procédures expérimentales suivies et les expériences effectuées dans le cadre du projet. Le chapitre est divisé en trois sections : les mélanges odorants à l'étude (section 3.1), les analyses sensorielles (section 3.2) et les analyses avec nez électroniques (section 3.3).

3.1 Mélanges odorants à l'étude

Afin de valider les techniques de quantification des odeurs proposées, des mélanges de composés odorants ont dû être élaborés. Cette section décrit le choix des mélanges et des composés odorants ainsi que leur mode de préparation.

3.1.1 Types de mélanges

L'étude a porté sur des mélanges binaires (deux composés odorants) et ternaires (trois composés odorants). La majorité des publications dans le domaine des mélanges odorants ayant trait à des mélanges binaires, il s'avérait important de pouvoir comparer les approches proposées à ce qui a déjà été fait. Par ailleurs, la validation des approches dans le cas de mélanges ternaires doit être considérée comme une étape dans l'extension de leur application à des mélanges multi-composants.

3.1.2 Choix des composés odorants

Les trois composés qui ont été sélectionnés pour constituer les mélanges odorants sont le n-butanol, l'acétone et l'éthyl-mercaptan. Les propriétés olfactives de ces trois substances sont présentées au tableau 3.1. Le choix de ces composés a été établi en fonction de quatre facteurs :

1. De façon à pouvoir valider les approches de mesure proposées, il était requis de pouvoir les appliquer à des mélanges de composés aux propriétés olfactives diversifiées. En ce sens, les composés choisis devaient être caractérisés par des qualités odorantes différentes ainsi que par des seuils de détection olfactifs variés.
2. L'étude portant uniquement sur les interactions physiologiques, les composés ne devaient pas réagir chimiquement entre eux.
3. Étant donné le mode de préparation des mélanges (voir section 3.1.4), les composés odorants devaient être liquides à température ambiante et présenter une solubilité en phase aqueuse suffisante.
4. Finalement, considérant que les mélanges odorants devaient faire l'objet d'analyses sensorielles, la non-toxicité des composés était de rigueur.

Tableau 3.1 – Propriétés olfactives des composés odorants sélectionnés [AIHA 1989].

<i>Composé odorant</i>	<i>Qualité odorante</i>	<i>Seuil de détection (ppmv)</i>
n-Butanol	Alcool	0,12-11
Acétone	Irritant	3,6-653
Éthyl-mercaptan	Chou pourri	0,000098-0,003

3.1.3 Choix des niveaux de concentration

Pour chacun des trois composés odorants sélectionnés, trois niveaux de concentration ont été sélectionnés (voir tableau 3.2). Le choix des concentrations a été effectué de façon à ce que pour un même niveau, les trois composés aient une intensité odorante équivalente.

Le tableau 3.3 présente l'ensemble des mélanges pouvant être préparés en utilisant les quatre niveaux de concentration de chaque composé odorant. Au total, 64 mélanges

différents sont possibles. Parmi ceux-ci, on retrouve 27 mélanges ternaires (n-butanol/acétone/éthyl-mercaptan) ainsi que trois séries de neuf mélanges binaires (n-butanol/acétone, n-butanol/éthyl-mercaptan et acétone/éthyl-mercaptan). Dans les sections subséquentes, tous les numéros associés à des mélanges font référence à la numérotation du tableau 3.3.

Tableau 3.2 – Niveaux de concentration des composés odorants utilisés dans les mélanges (* : à 22,5°C).

<i>Niveaux</i>	<i>n-Butanol</i>		<i>Acétone</i>		<i>Éthyl-mercaptan</i>	
	<i>Liquide (ppmv)</i>	<i>Vapeur* (ppmv)</i>	<i>Liquide (ppmv)</i>	<i>Vapeur* (ppmv)</i>	<i>Liquide (ppbv)</i>	<i>Vapeur* (ppbv)</i>
1	46,0	0,7	374,9	141,3	0,4	0,1
2	680,0	9,5	2493,8	939,3	2,3	0,4
3	4081,8	57,1	9901,0	3715,4	9,7	1,5

3.1.4 Préparation des mélanges odorants

De façon à disposer d'un maximum de flexibilité, la préparation des mélanges odorants était effectuée en diluant les composés odorants purs dans un solvant, en occurrence de l'eau distillée. Les solutions aqueuses étaient par la suite maintenues à une température de 22,5°C pour assurer un équilibre vapeur-liquide constant. Cette option était la seule envisageable étant donné que les mélanges odorants devaient pouvoir être utilisés autant pour des analyses sensorielles que pour des analyses avec nez électroniques.

Tableau 3.3 – Numérotation des mélanges odorants.

<i>No.</i>	<i>n-Butanol</i>	<i>Acétone</i>	<i>Éthyl-merc.</i>	<i>No.</i>	<i>n-Butanol</i>	<i>Acétone</i>	<i>Éthyl-merc.</i>
1	0	0	0	33	2	0	0
2	0	0	1	34	2	0	1
3	0	0	2	35	2	0	2
4	0	0	3	36	2	0	3
5	0	1	0	37	2	1	0
6	0	1	1	38	2	1	1
7	0	1	2	39	2	1	2
8	0	1	3	40	2	1	3
9	0	2	0	41	2	2	0
10	0	2	1	42	2	2	1
11	0	2	2	43	2	2	2
12	0	2	3	44	2	2	3
13	0	3	0	45	2	3	0
14	0	3	1	46	2	3	1
15	0	3	2	47	2	3	2
16	0	3	3	48	2	3	3
17	1	0	0	49	3	0	0
18	1	0	1	50	3	0	1
19	1	0	2	51	3	0	2
20	1	0	3	52	3	0	3
21	1	1	0	53	3	1	0
22	1	1	1	54	3	1	1
23	1	1	2	55	3	1	2
24	1	1	3	56	3	1	3
25	1	2	0	57	3	2	0
26	1	2	1	58	3	2	1
27	1	2	2	59	3	2	2
28	1	2	3	60	3	2	3
29	1	3	0	61	3	3	0
30	1	3	1	62	3	3	1
31	1	3	2	63	3	3	2
32	1	3	3	64	3	3	3

3.1.5 Détermination des concentrations d'équilibre dans la phase vapeur

Les mélanges odorants étant préparés en phase liquide, il s'est avéré nécessaire de déterminer les concentrations des composés dans la phase vapeur en équilibre. Comme il est courant de la faire dans le domaine de l'olfactométrie [Berglund et Olsson 1993 b], les concentrations en phase vapeur ont été calculées. Les solutions eau/n-butanol/acétone/éthyl-mercaptan étant non-idéales et la pression étant faible (pression atmosphérique), la méthode des coefficients d'activité a été employée pour la phase liquide dans les calculs d'équilibre. La phase gazeuse a quant à elle été considérée comme idéale (voir Carlson 1996 pour la justification du choix de la méthode). Pour le calcul des coefficients d'activité, le modèle NRTL a été utilisé [Seader et Henley 1998]. Le modèle NRTL permet de décrire les équilibres liquide-vapeur pour les solutions présentant de fortes déviations par rapport à l'idéalité et est particulièrement adapté aux mélanges étudiés [Carlson 1996, Seader et Henley 1998]. Tous les calculs d'équilibre ont été effectués à l'aide du logiciel ASPEN PLUS (Aspen Technology, Inc. Cambridge, MA). La banque de données VLE_IG développée par Aspen Technology en utilisant les données thermodynamiques de la Dortmund databank (1995) a été employée pour obtenir les paramètres d'interaction binaires requis par le modèle NRTL [ASPEN PLUS 1994].

Les résultats obtenus sont présentés au tableau 3.2. Il est à noter qu'étant donné les très faibles concentrations en composés odorants dans la phase liquide, les interactions ternaires s'avèrent négligeables. Ceci fait en sorte que les concentrations des composés dans la phase vapeur sont uniquement fonction de leur propre concentration dans la phase liquide. Par exemple, pour un mélange contenant 680 ppmv de n-butanol dans la phase liquide, la concentration de n-butanol dans la phase vapeur sera de 9,5 ppmv, qu'il y ait ou non présence des autres composés odorants.

3.2 Analyses sensorielles

L'objectif des analyses sensorielles était de quantifier l'odeur des mélanges odorants à l'étude. La mesure d'intensité odorante a été retenue préférablement à la mesure de concentration-odeur étant donné que les principaux modèles décrivant les interactions de composés odorants sont basés sur des mesures d'intensité (voir section 1.3).

3.2.1 Méthode de mesure de l'intensité odorante

Les mesures d'intensité odorante ont été réalisées à l'aide d'une méthode d'équivalences olfactives. Une série de huit dilutions de n-butanol en phase aqueuse a été utilisée comme échelle de référence (voir tableau 3.4). Cette échelle correspond à une version légèrement modifiée de l'échelle de dilution statique proposée par la norme ASTM E 544-75 (1997) – *Standard practices for referencing suprathreshold odor intensity*. La dilution 0 de l'échelle est un blanc (pas d'odeur) tandis qu'une odeur très forte correspond à la dilution 7. La technique de mesure par comparaison avec une échelle de n-butanol a été employée avec succès par plusieurs auteurs (voir par exemple Laffort et Dravnieks 1982, Turk et al. 1980, Hall et Andersson 1983) et son usage comme méthode d'évaluation a été recommandé par Moskowitz et al. (1974). Les dilutions étaient préparées dans des erlenmeyers de 500 mL à grande embouchure en ajoutant la quantité requise de n-butanol à un volume de 200 mL d'eau distillée. Les flacons étaient ensuite recouverts de papier d'aluminium afin d'assurer l'équilibre liquide-vapeur et conservés à une température d'environ 22,5°C (moyenne = 22,4°C, écart-type = 0,4°C). Tel que recommandé par la norme ASTM E 544-75 (1997), les dilutions étaient utilisées pendant une période maximale de deux heures, après quoi une nouvelle série était préparée.

3.2.2 Jury

Le jury était composé de cinq hommes âgés de 24 à 27 ans. Les sujets étaient des étudiants gradués et ils étaient rémunérés à titre d'auxiliaires de recherche pour la durée

des analyses. Les cinq sujets avaient tous des expériences préalables en analyses olfactométriques.

Tableau 3.4 – Échelle de référence de n-butanol utilisée pour les mesures d'intensité odorante (* : à 22,5°C).

<i>No. De dilution</i>	<i>Concentration équivalente en n-butanol</i>	
	<i>Liquide (ppmv)</i>	<i>Vapeur* (ppmv)</i>
0	0	0
1	46,0	0,65
2	277,9	3,90
3	680,0	9,54
4	1667,2	23,39
5	4081,8	57,14
6	10 000,0	139,83
7	24995,2	345,37

3.2.3 Préparation des mélanges odorants

Les mélanges odorants étaient préparés de la même façon que les dilutions de l'échelle de n-butanol, c'est-à-dire en diluant les composés dans un volume de 200 mL d'eau distillée contenu dans un erlenmeyer de 500 mL et recouvert d'un papier d'aluminium. Lors de chaque séance d'évaluation, entre dix et 12 mélanges étaient préparés afin d'être présentés aux membres du jury (ordre aléatoire).

3.2.4 Procédure de présentation des mélanges odorants

Les analyses avaient lieu dans une salle réservée à cet effet dans laquelle chaque sujet pénétrait à tour de rôle. Les sujets ne pouvaient donc être influencés par les évaluations des autres membres du jury. Les échantillons de mélanges odorants étaient présentés un

à un au sujet. Ce dernier devait alors déterminer à laquelle des huit dilutions de l'échelle correspondait le mieux l'intensité du mélange évalué. Le sujet avait également la possibilité de placer l'échantillon entre deux dilutions s'il le jugeait nécessaire. Aucune limite de temps n'était imposée pour effectuer la mesure.

Les 64 mélanges odorants présentés au tableau 3.3 ont ainsi été analysés à deux reprises par les cinq membres du jury. Chaque mélange a donc été évalué à dix reprises.

3.2.5 Conversion des valeurs de concentrations équivalentes de n-butanol en mesures d'intensité odorante

Tel qu'expliqué à la section 1.2.2, lorsqu'une méthode d'équivalences olfactives est employée pour mesurer l'intensité odorante, il est nécessaire d'établir une relation permettant de convertir la concentration du composé de référence (en l'occurrence le n-butanol) en valeur d'intensité odorante. Dans cette optique, les huit dilutions formant l'échelle utilisée dans le cas présent (voir tableau 3.4) ont été mesurées par une méthode d'évaluation directe. La dilution no. 4 a été utilisée comme point de référence, une valeur de 10 lui étant assignée. Les cinq mêmes sujets ont donc été appelés à évaluer chaque dilution à quatre reprises en lui assignant une valeur par rapport au point de référence. Le mode de préparation des échantillons et la procédure de présentation utilisés ont été les mêmes que pour les mesures par équivalences olfactives.

Il est à noter que les résultats des mesures par évaluation directe ont également été utilisés afin de déterminer les paramètres du modèle de Stevens pour le n-butanol.

3.2.6 Détermination des paramètres du modèle de Stevens pour l'acétone et l'éthyl-mercaptan

De façon à pouvoir calculer les paramètres du modèle de Stevens pour l'acétone et l'éthyl-mercaptan, des mesures supplémentaires ont été réalisées pour ces deux

composés afin d'obtenir un nombre suffisant de points expérimentaux. Les mesures ont été effectuées à l'aide de l'échelle de n-butanol pour ensuite être converties en valeurs d'intensité odorante tel qu'expliqué en 3.2.5. Chaque concentration a été mesurée quatre fois par les cinq membres du jury selon la procédure habituelle. Les concentrations évaluées sont présentées au tableau 3.5.

Tableau 3.5 – Valeurs des concentrations d'acétone et d'éthyl-mercaptan utilisées pour le calcul des paramètres du modèle de Stevens (* : à 22,5°C).

<i>Niveaux de concentration</i>	<i>Acétone</i>		<i>Éthyl-mercaptan</i>	
	<i>Liquide (ppmv)</i>	<i>Vapeur* (ppmv)</i>	<i>Liquide (ppmv)</i>	<i>Vapeur* (ppmv)</i>
1	374,9	141,3	0,4	0,1
2	1078,8	406,1	1,2	0,2
3	2493,8	939,3	2,3	0,4
4	9901,0	3715,4	9,7	1,5
5	24390,2	9093,9	71,0	10,9

3.3 Analyses avec nez électroniques

L'objectif des analyses avec nez électroniques était d'utiliser ces appareils pour mesurer les mêmes mélanges odorants qui ont fait l'objet des analyses sensorielles (voir section précédente). Trois nez électroniques ont été employés au cours de l'étude : deux nez électroniques commerciaux et un montage expérimental. Les procédures suivies et les expériences réalisées pour chacun des trois systèmes sont décrites dans les paragraphes qui suivent.

3.3.1 Nez électronique Aromascan

Description du système

Le premier nez électronique utilisé a été un système composé d'un analyseur Aromascan A32S couplé à une station d'échantillonnage Aromascan A8S (Aromascan plc, Crewe, Grande-Bretagne) [Aromascan 1996]. Ce nez électronique comptait 32 capteurs de type polymères conducteurs fabriqués à partir de molécules de pyrrole et d'aniline. La chambre des capteurs était maintenue à une température de 35°C. Un schéma du montage est présenté à la figure 3.1. La station d'échantillonnage permettait de contrôler la température de l'échantillon mesuré ainsi que l'humidité de l'air de référence. Lorsque le système était en fonction, un débit d'air de référence était constamment alimenté à la chambre des capteurs à l'exception des moments où un échantillon odorant était mesuré. Le courant d'air de référence était soutiré de l'air ambiant, passé dans un système de filtres avant d'être alimenté à la station d'échantillonnage où il était humidifié.

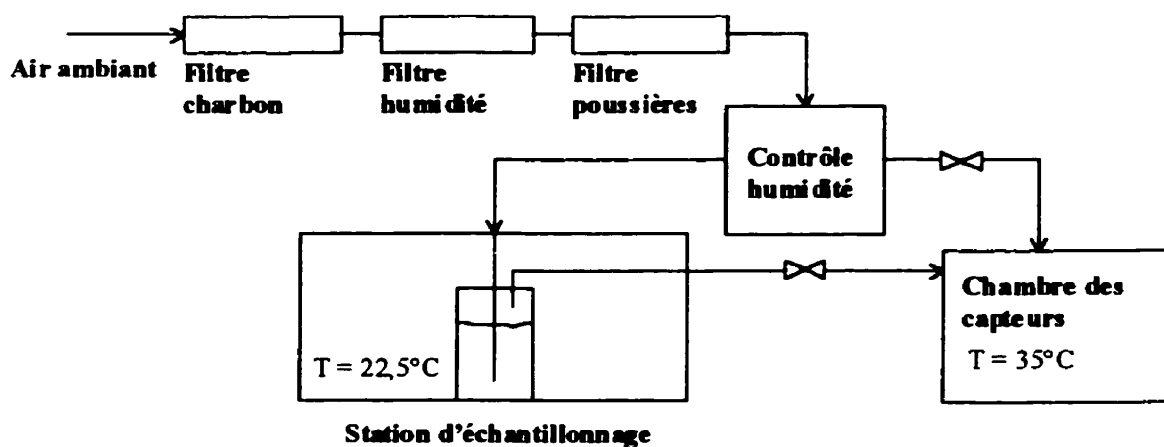


Figure 3.1 – Schéma du montage du nez électronique Aromascan.

Préparation des échantillons

L'échantillon du mélange odorant à analyser était tout d'abord préparé en phase liquide selon l'une des combinaisons possibles des concentrations de n-butanol, d'acétone et d'éthyl-mercaptan (voir tableaux 3.2 et 3.3). Un volume de 200 mL de l'échantillon odorant était mis dans une bouteille de barbotage de 500 mL et placé dans la station d'échantillonnage à une température de 22,5°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) pendant 30 minutes afin d'assurer l'équilibre thermique (voir figure 3.1). Suite à cette période, on procédait à l'ouverture des vannes de la bouteille de barbotage et un débit d'air était alors injecté directement dans la phase liquide afin d'être saturé en composés odorants. C'est ce courant qui était alimenté à la chambre contenant les capteurs du nez électronique. On notera que l'air utilisé pour le barbotage était le même que l'air de référence. Pour tous les essais réalisés, l'humidité relative de l'air de référence était de 40% (à 30°C).

Tableau 3.6 – Séquence utilisée pour les mesures des mélanges odorants avec le nez Aromascan.

<i>Gaz soumis à la chambre des capteurs</i>	<i>Temps d'acquisition (s)</i>
Air de référence	0 à 60
Mélange odorant	61 à 240
Air de référence	241 à 540

Procédure de mesure

La séquence utilisée pour la mesure des échantillons odorants est présentée au tableau 3.6. La chambre contenant les capteurs était tout d'abord alimentée par le courant d'air de référence pour une période de 60 secondes. Par la suite, les capteurs étaient soumis au gaz odorant pendant trois minutes. Finalement, l'air de référence était de nouveau alimenté pour une durée de cinq minutes afin de ramener les capteurs à leur ligne de base. L'intervalle de temps d'acquisition des données avait été fixé à une seconde. Ces

mesures devaient permettre l'obtention de deux valeurs pour chaque capteur : la résistance en présence de l'air de référence (R_{i0}) et la résistance en présence du gaz odorant (R_i). Pour chaque essai, les résistances R_{i0} et R_i des 32 capteurs ont été calculées en faisant les moyennes des valeurs obtenues entre les temps d'acquisition 10 et 50 secondes pour R_{i0} et entre 100 et 250 secondes dans le cas de R_i . On notera que tous les mélanges odorants ont été analysés à deux reprises et que les valeurs reportées sont les moyennes des deux mesures.

3.3.2 Nez électronique Alpha MOS

Description du système

Le deuxième nez électronique commercial avec lequel des mesures ont été effectuées consistait en un nez Fox 3000 commercialisé par la société Alpha M.O.S. (Alpha M.O.S. SA, Toulouse, France) [Alpha M.O.S 1996]. Ce nez électronique comptait 12 capteurs de type oxydes métalliques répartis en deux barrettes (voir la liste au tableau 3.7) et maintenus à des températures de l'ordre de 175 à 425°C [Alpha M.O.S. Application Note N°17]. Le système de conditionnement de l'air de référence du nez Aromascan a été employé pour les essais réalisés avec le nez Alpha M.O.S (voir figures 3.1 et 3.2).

Tableau 3.7 – Liste des capteurs du nez alpha M.O.S.

<i>Barrette A</i>	<i>Barrette B</i>
T30/1	SY/LG
P10/1	SY/G
P10/2	SY/cG
P40/1	SY/gW
T70/2	SY/W
PA2	SY/gcT

Préparation des échantillons

De la même façon que pour les essais réalisés avec le nez électronique Aromascan, les mesures effectuées à l'aide du nez Alpha M.O.S. ont été faites par la technique de barbotage. Des échantillons de 25 mL des composés odorants étaient préparés dans des bouteilles de 120 mL et les mesures ont été réalisées à 22,5°C. Un débit d'air de 250 mL/min a été employé pour l'alimentation de la chambre des capteurs. Pour tous les essais réalisés, l'humidité relative de l'air de référence était de 40% (à 30°C). Suite aux premiers résultats obtenus (voir chapitre 5), il s'est avéré nécessaire de procéder à une dilution (facteur 10) des échantillons odorants afin d'éviter une saturation des capteurs. Les essais ont donc été effectués de nouveau en diluant par un facteur 10 tous les mélanges odorants avant de procéder à leur mesure.

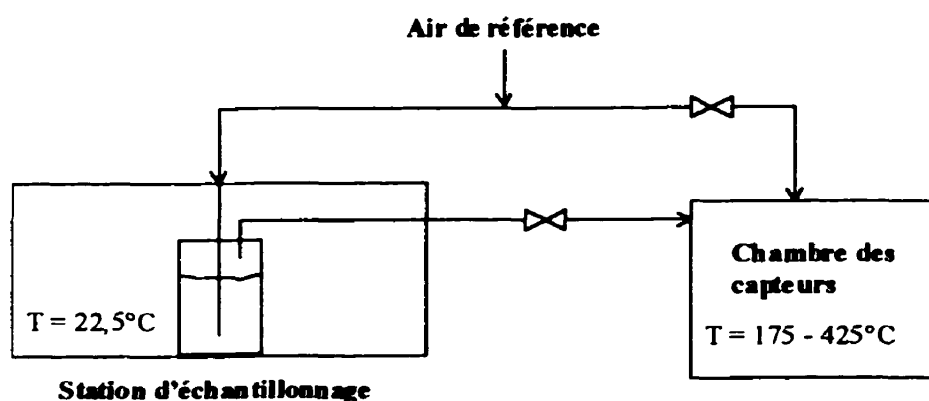


Figure 3.2 – Schéma du montage du nez électronique Alpha M.O.S.

Procédure de mesure

Le tableau 3.8 résume la séquence utilisée pour la mesure des échantillons à l'aide du nez Alpha M.O.S. Les capteurs étaient tout d'abord exposés au courant d'air de référence pour une période de 20 secondes. Par la suite, l'échantillon odorant était

alimenté pendant 380 secondes. Une purge d'une durée de deux minutes (débit d'air de référence augmenté à 500 mL/min) complétait la séquence. Il faut noter qu'il s'est avéré nécessaire de respecter une période de 30 minutes entre chaque mesure effectuée avec le nez Alpha M.O.S. afin de permettre aux différents capteurs de toujours revenir à leur résistance de base. L'intervalle de temps d'acquisition des données avait été fixé à cinq secondes. Tout comme pour le nez Aromascan, deux valeurs pour chaque capteurs étaient recherchées : la résistance en présence de l'air de référence (R_{i0}) et la résistance en présence du gaz odorant (R_i). Pour chaque essai, la résistance R_{i0} de chacun des 12 capteurs a été obtenue à partir de la première lecture réalisée (procédure suggérée par le constructeur). Les résistances R_i des 12 capteurs pour chacun des essais ont quant à elles été calculées en faisant les moyennes des valeurs obtenues entre les temps d'acquisition 275 et 325 secondes. On notera que tous les mélanges odorants ont été analysés à deux reprises et que les valeurs reportées sont les moyennes des deux mesures.

Tableau 3.8 – Séquence utilisée pour les mesures des mélanges odorants avec le nez Alpha M.O.S.

<i>Gaz soumis à la chambre des capteurs</i>	<i>Temps d'acquisition (s)</i>
Air de référence	0 à 20
Mélange odorant	21 à 400
Air de référence (purge)	401 à 520
Air de référence (délai avant la prochaine mesure)	(30 minutes)

3.3.3 Nez électronique expérimental

Description du système

Le troisième nez électronique utilisé consistait en un système expérimental basé sur l'utilisation de capteurs chimiques fabriqués par la compagnie FIGARO Gas Sensors (FIGARO Engineering, Inc., Osaka, Japon) [FIGARO 1997]. Six capteurs de type oxydes métalliques ont été sélectionnés pour les essais expérimentaux (voir tableau 3.9). Un schéma du montage expérimental est présenté à la figure 3.3. Les six capteurs étaient installés dans une chambre d'évaluation munie d'un ventilateur et alimentée en continu par un débit gazeux (Test Box SR3, FIGARO Engineering, Inc.). L'air utilisé était de l'air comprimé passé dans un filtre au charbon activé. L'air était humidifié par barbotage dans un volume de 400 mL d'eau distillée contenu dans un erlenmeyer de 500 mL et placé dans un bain thermostaté à 25°C. Un système de vannes permettait d'alimenter l'air de référence directement à la chambre d'évaluation ou encore de faire passer le débit au travers de l'échantillon odorant également placé dans le bain thermostaté. Les capteurs étaient reliés à un système d'acquisition de données permettant l'enregistrement des valeurs de résistances de chacun des capteurs

Tableau 3.9 – Capteurs Figaro utilisés pour le nez électronique expérimental.

<i>No. De capteurs</i>	<i>Modèle</i>
1	TGS 800
2	TGS 822
3	TGS 825
4	TGS 826
5	TGS 880
6	TGS 882

Préparation des échantillons

Tout comme pour les deux nez électroniques commerciaux, la technique de barbotage a été employée pour préparer les échantillons odorants devant être analysés à l'aide du montage expérimental. Des échantillons de 400 mL des composés odorants étaient préparés dans des erlenmeyers de 500 mL puis insérés dans le bain thermostaté. Le débit d'air utilisé était de 1,6 L/min. Il est à noter qu'étant donné les limitations du montage expérimental, les échantillons odorants ont du être conditionnés à une température de 25°C au lieu de la température de 22,5° utilisées lors des autres analyses. Une dilution des échantillons odorants s'est également révélée nécessaire pour éviter la saturation des capteurs. Les mélanges odorants ont donc été dilués par un facteur 5 avant d'être soumis aux capteurs.

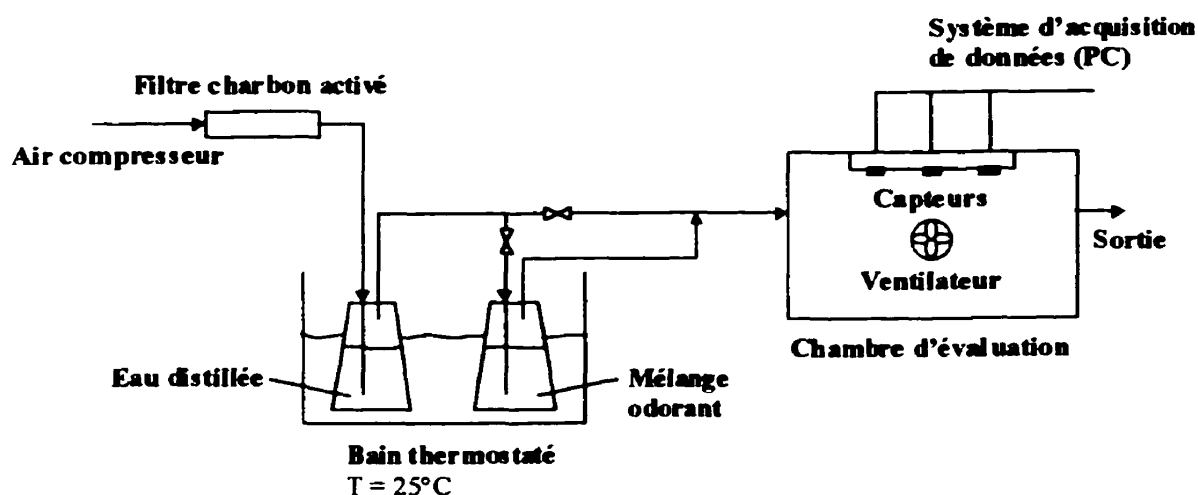


Figure 3.3 – Schéma du montage du nez électronique expérimental.

Procédure de mesure

Le tableau 3.10 présente la séquence utilisée lors des mesures avec le nez électronique expérimental. L'air de référence était tout d'abord injecté dans la chambre des capteurs pour une période de 800 secondes. Par la suite, le gaz odorant était alimenté pendant

2000 secondes. Finalement, une période de 30 minutes d'alimentation en air de référence suivait afin de permettre le retour des capteurs à leur valeur de référence. L'intervalle de temps d'acquisition des données avait été fixé à dix secondes. Il est à noter que les périodes de temps utilisées dans la séquence du système expérimental sont considérablement plus longues que pour celles des nez électroniques commerciaux. Cette différence s'explique principalement par le volume important de la chambre d'évaluation utilisée dans le montage expérimental. Les valeurs de R_{i0} des capteurs pour chacun des essais ont été calculées en faisant la moyenne des valeurs enregistrées entre les temps 100 et 700 secondes. Les valeurs de R_0 ont pour leur part été obtenues par la moyenne des points entre les temps 2500 et 2800 secondes. Tous les mélanges odorants ont été mesurés à deux reprises et les valeurs reportées sont les moyennes de ces deux mesures.

Tableau 3.10 – Séquence utilisée pour les mesures des mélanges odorants avec le nez expérimental.

<i>Gaz soumis à la chambre des capteurs</i>	<i>Temps d'acquisition (s)</i>
Air de référence	0 à 800
Mélange odorant	801 à 2800
Air de référence (délai avant la prochaine mesure)	(30 minutes)

CHAPITRE 4 – MODELING INTENSITY INTERACTION IN ODOR MIXTURES

Ce chapitre est constitué de l'article *Modeling intensity interaction in odor mixtures* soumis pour publication dans *Advances in Environmental Research*. Il présente les résultats obtenus pour la première approche proposée dans le cadre du projet, soit la quantification de l'odeur d'un mélange odorant multi-composants sur la base de sa composition chimique à l'aide de réseaux de neurones artificiels.

Modelling intensity interaction in odor mixtures

Guillaume Hudon and Christophe Guy

Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique, Montréal, Qc, Canada

Jacques Hermia

Unité des Procédés, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium

4.1 Abstract

Odor pollution is an issue of increasing significance in environmental matters and reliable odor quantification methods are therefore required. The possibility of predicting the intensity of an odor mixture from its chemical composition using artificial neural networks (ANN) was investigated in this study. This approach was compared to the usual way of predicting odor intensity using the Stevens' power function + vector model combination. The odor intensity of binary and ternary mixtures of n-butanol, acetone and ethyl mercaptan, three common odorants with diverse odor characteristics, were determined. Hypo-addition was found to be prevalent at a significant level for 76% of the mixtures. Strong correlation between values calculated with the ANN developed and measured values of odor intensity were obtained for all sets of mixtures ($r = 0.96$ to 0.99). These results were comparable to those obtained with the Stevens' power function + vector model combination for the binary mixtures but the ANN approach was revealed to be much more appropriate for ternary mixtures. The results suggest that the proposed way of modelling odor interaction could be of great use in odor pollution assessment.

4.2 Key Words

Odor pollution, Odor measurement, Odor intensity, Odor mixtures, Artificial neural networks

4.3 Introduction

Increased expectations towards life quality standards have led to the emergence of odor pollution as an issue of prime significance in environmental matters. As a consequence, the need for sound and reliable odor quantification methods has been expressed [1,2]. This is of utmost importance in order to evaluate the efficiency of odor abatement techniques and to ensure that odorous effluents respect regulations to which they are subject. At the present time, the measurement of environmental odors, which are complex mixtures of odorous compounds, can be accomplished via two approaches: chemical analysis and sensory analysis. Chemical analysis allow a precise characterization of the mixture in terms of chemical composition. However they do not provide information on the odor characteristics such as intensity, quality, and hedonic tone which can only be assessed through sensory analysis involving human subjects. Since both types of analysis are complementary, it would therefore be of great use if the odor characteristics of a mixture could be predicted from its component concentrations. In this paper, the relationship between odor intensity and chemical composition is investigated.

Odor intensity is the strength of the perceived odor sensation and increases as a function of concentration. The psychophysical relationship of the perceived odor intensity (I) and odorant concentration (C) is commonly expressed by Stevens' power function [3]:

$$I = kC^n \quad (4.1)$$

The exponent n is a descriptor of the input-output characteristics of the olfactory system while the constant k adjusts for differences in units of measurement [4]. The exponent n ranges from 0.1 to 1, depending on the odorant [5]. However the Stevens' power function should not be regarded as a "law" since the values of its parameters for a given odorant are function of the method of measurement [4].

Because of physiological and perceptual interactions between odorous compounds, the perceived odor intensity of a mixture is not the sum of the odor intensities of its unmixed components. The possible types of interactions phenomena that occur when two odorants are mixed together are presented in Table 4.1. While all phenomena have been observed in practice [6], most mixtures studied showed either partial addition or compromise [6,7,8].

Various models for describing intensity interactions in odor mixtures have been proposed in the literature (for extensive reviews of existing models, see reference 9 and 10). Two modelling approaches are possible depending on whether the explanatory model will be psychophysical or perceptual [7]. Psychophysical models relate the odor intensity of a mixture to the concentrations of each of its components while for perceptual models the odor intensity of the mixture is expressed as a function of the odor intensity of the components. It is worth noting that all models proposed so far are empirical models. This is easily explainable considering the extreme complexity of the sense of smell which renders phenomenological approaches unthinkable for the time being.

To date, the vector model introduced by Berglund et al. in 1973 [11] is the model that has been the most used to represent intensity interaction in odor mixtures. This perceptual model states that the odor intensity of the components of an odor mixture (I_a and I_b) add as a vector sum to result in the odor intensity of the mixture (I_{ab}):

$$I_{ab} = (I_a^2 + I_b^2 + 2I_a I_b \cos \alpha)^{0.5} \quad (4.2)$$

The parameter α is considered as a constant for a given pair of odorants and can be viewed as the angle between the two vectors representing the odor components. Numerous studies have shown that the vector model fits the data well for experimental results obtained for binary mixtures [6, 7, 11, 12, 13, 14]. An extension to the vector model valid for the general case, that is when n odorants are mixed, was further proposed by Berglund [12]:

$$I(n) = \left(\sum_{i=1}^n I_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 2I_i I_j \cos \alpha_{ij} \right)^{0.5} \quad (4.3)$$

However, the applicability of the vector model to mixtures of more than two components is limited since it has a tendency to under-predict the odor intensity of the mixtures in such cases [12, 14, 15]. Moreover, it was shown that applying the vector model to data for ternary, quaternary and quinary mixtures could result in the prediction of irrational values of odor intensity [16]. Other models such as the U model (a modified vector model) [17] and the UPL model (a combination of the U model and Stevens' power function) [16] have been proposed as alternatives to the vector model. Their superiority over the vector model in terms of experimental data fit is however not significant [16, 18]. It is therefore justified to state that the vector model, despite its lacks, is still nowadays the reference model used to describe the intensity interaction in odor mixtures. Since this model is a perceptual model, it can be combined with Stevens' power function to allow a prediction of the odor intensity of a mixture based on the concentrations of the components rather than on their odor intensities.

Up to now, the possibility of using regression analysis to model intensity interaction in odor mixture was investigated in only one study and appeared to be inadequate [14]. A more appropriate way of establishing a correlation between the odor intensity of a mixture and its components concentrations could be through the use of artificial neural networks (ANN). ANN are indeed particularly adapted for modelling complex systems whose phenomenology is poorly understood. An ANN is a massively parallel distributed processor that has a natural propensity for storing experiential knowledge and making it available for use [19].

The present study aimed at (1) investigating the possibility of using ANN to model the relationship between odor intensity and chemical composition, and (2) comparing the ANN approach and the Stevens' power function + vector model combination for modelling intensity interaction in odor mixtures. To achieve these aims, the odor intensity of binary and ternary mixtures of known composition were evaluated by sensory analysis.

4.4 Experimental Methods

4.4.1 Odor Mixtures: Composition and Preparation

Three odorants were selected for the experiment: *n*-butanol, acetone and ethyl mercaptan. These compounds were chosen on account of their diverse odor characteristics. Acetone is a malodorous substance and may be perceived as pungent. It has a relatively high detection threshold (62 ppmv) and it is known to have a high exponent of the Stevens' power function. Ethyl mercaptan, with its rotten cabbage odor, is also a malodor. It can be perceived at very low levels of concentration (0.35 ppbv) and its power function exponent is rather low. With a sweet alcohol odor, *n*-butanol can be considered as pleasant. *n*-Butanol is commonly used in olfactory experiments and its

detection threshold (1.2 ppmv) and power function exponent values are intermediate between those of acetone and ethyl mercaptan (information on detection thresholds are from reference 20 and on exponents of the power function from references 21 and 22). The substances used in the experiment were of the highest purity available.

The odor samples were prepared by diluting the odorous compounds in 200 mL of distilled water and placed in 500-mL wide-mouth Erlenmeyer flasks covered with aluminum foil. The samples were maintained at 22.5°C in order to ensure a constant vapor-liquid equilibrium. For each odorous compound, three concentrations corresponding to three levels of perceived odor intensity were determined in a preliminary experiment. The concentrations and corresponding intensity levels are given in Table 4.2 (details on the intensity measurement procedure are provided in the following section). As an indication, odors corresponding to level 1 are just perceptible, while odors associated with levels 2 and 3 are respectively slight and moderate. The vapor phase concentration of the mixtures were calculated using the ASPEN PLUS simulation package (Aspen Technology, Inc., Cambridge, MA). The activity coefficient method was used for the liquid phase in the equilibrium calculations; the vapor phase was considered ideal (for a justification see reference 23). The activity coefficients were calculated using the NRTL model and thermodynamics data from the Dortmund databank [24].

The mixture used in the experiment were made up from the different combinations of concentrations of the three odorants (Table 4.2). Therefore, the experimental data set included: 27 ternary mixtures (n-butanol/acetone/ethyl mercaptan), three subsets of nine binary mixtures (n-butanol/acetone, n-butanol/ethyl mercaptan, and acetone/ethyl mercaptan) as well as the three levels of concentrations for each odorant and a blank (distilled water), for a total of 64 samples.

4.4.2 Sensory Analysis

Subjects. Five subjects, all males between 25 and 27 years old, participated in the experiment. They were graduate students and had previous experience in olfactory experiment.

Scaling method. The perceived odor intensity measurement were performed using an olfactory matching technique. A n-butanol static reference scale such as described in ASTM standard E-544 was used [25]. It was made up of eight concentrations of n-butanol in water (0, 46, 278, 680, 1667, 4082, 10000 and 24995 ppmv) maintained at a constant temperature of 22.5°C (mean = 22.4°C, S.D. = 0.4°C). This set of concentrations allows to cover a range of odor intensities that goes from no odor to very strong odor. Since a concentration of n-butanol is not in itself a direct measure of perceived odor intensity, the reference scale had to be translated to a magnitude estimate scale as proposed by Moskowitz et al. [26]. In order to do so, the subjects were asked to evaluate the eight concentrations of n-butanol forming the reference scale using a magnitude estimation method. The subjects were instructed to use the 1667 ppmv concentration as a reference point to which an arbitrarily value of 10 odor intensity units was assigned. They then compared each concentration with the reference sample and assigned numbers to them in proportion to their intensities. Each concentration was evaluated four times by each subject. Individual estimates were calculated as the arithmetic mean of responses for each subject while group values were obtained by calculating the geometric mean of individual estimates. This allowed to obtain the parameters k and n of Stevens' power function (Equation 4.1) for n-butanol valid for the conditions of the experiment.

Procedure. The measurements were made in a ventilated room where subjects penetrated one at a time, thereby eliminating the possibility of mutual influence. The subjects were asked to evaluate each odor sample by locating the point on the n-butanol

scale that best matched its odor intensity (a position between two scale points was also accepted). The 64 odor mixtures were evaluated twice by each subject at a rate of 10-12 samples per session. There was no limit to the time allowed for evaluating a sample. The values reported in terms of n-butanol concentration for each single measurement were afterwards converted in odor intensity units using the derived Stevens' power function for n-butanol. Once the conversion made, the perceived odor intensity of a given odor mixture was calculated as the arithmetic mean of all values obtained for that sample.

4.4.3 ANN Modelling

An ANN was developed to model the relationship between odor intensity and chemical composition. The objective was to obtain an ANN that could predict the intensity of the odor mixture based on the odorant concentrations (Figure 4.1). A multi-layer perceptron network comprising two layers of neurons, with six units on the hidden layer and one unit on the output layer, was used. The hyperbolic tangent function and the linear function were used as transfer functions for the hidden units and the output unit, respectively. The Levenberg-Marquardt algorithm [27], an advanced back propagation learning rule, was used to train the ANN in a supervised manner. For the simulations, the experimental data set was divided into two subsets: the training set and the validation set. The training set was used in the network weights adjustment procedure (learning phase) while the validation set was required to assess the network generalization capacity after it had been trained (validation phase). The validation set counted 12 data points selected at random: six ternary mixtures (n-butanol/acetone/ethyl mercaptan) and six binary mixtures (two from each of the binary mixtures subsets). The training set was composed of the remaining 52 experimental data points. The ANN simulation was performed using MATLAB and MATLAB Neural Network Toolbox mathematical packages (The MathWorks, Inc., Natick, MA).

4.5 Results and Discussion

4.5.1 n-Butanol Intensity Scale and Stevens' Power Function Parameters

The relationship between perceived odor intensity such as measured by magnitude estimation and the vapor-phase concentrations of n-butanol used in the reference scale is plotted on log-log coordinates on Figure 4.2 (note that all concentrations that will be referred to in the remaining of the text are for the vapor phase). The data clearly exhibit linearity, indicating the appropriateness of the Stevens' power function to represent the relationship. The equation obtained by performing a linear regression through the experimental data is:

$$I = 1.175C^{0.70} \quad (4.4)$$

Although the parameters of the Steven's power function for a given odorant are function of the method of measurement, it is worth noting that the calculated exponent, 0.70, is in good agreement with published values for n-butanol: 0.64 by Laing et al. [28], 0.66 by Moskowitz et al. [26] and 0.67 by Hall and Andersson [29]. From Equation 4.4, the eight concentrations n-butanol used for the reference can now be expressed in terms of odor intensity: 0, 0.86, 3.05, 5.72, 10.75, 20.12, 37.71 and 71.15.

The parameters of the Stevens' power function were also determined for the two other odorants used in the experiment. In each case, the odor intensities of five levels of concentration were evaluated against the n-butanol scale and converted into odor intensity units using Equation 4.4. Results obtained are shown on Figure 4.3. The following equations were derived for acetone (Equation 4.5) and for ethyl mercaptan (Equation 4.6) using linear fits:

$$I = 0.026C^{0.84} \quad (4.5)$$

$$I = 10.273C^{0.66} \quad (4.6)$$

As it was expected, the values of the exponent of the Stevens' power function calculated for acetone (0.84) and ethyl mercaptan (0.66) are respectively higher and lower than the value obtained for n-butanol (0.70). This finding is also in agreement with previously published studies [21, 22].

4.5.2 Intensity Interaction in the Odor Mixtures

Perceived odor intensities measured by sensory analysis are given for each of the 64 samples in Table 4.3. Results range from 0.37 for the blank up to 36.46 for the ternary mixture made up of the highest concentration of each odorous compound (level 3 in Table 4.2). The value obtained for the blank (0.37) is comprised in between the first and second positions of the n-butanol scale (0.00 and 0.86) while the highest value recorded (36.46) is close to the last but one position at the high-intensity end of the scale (37.71). The range of odor intensity covered by the odor mixture samples is therefore quite wide.

A simple way of visualizing the types of interaction encountered in the mixtures under investigation is to plot the perceived odor intensity of the mixtures against the sum of the component odor intensities. Figure 4.4 shows such plots for the three sets of binary mixtures and for the set of ternary mixtures used in the experiment. The filled circles represent data points whose odor intensities are significantly different from the sum of their component odor intensities (double sided paired T-test, alpha level of 0.05). All those points are located below the main diagonal which implies that they are cases of hypo-addition.

A complete classification of the experimental data in terms of types of interaction is given in Table 4.4. The meaning of that classification is however limited due to the high variability associated with this type of measurement. In fact, when statistical tests (paired T-test, alpha level of 0.05) are performed on the data, only a few data points can be classified with confidence as shown by the number in brackets in Table 4.4. Nevertheless, what must be retained from the experimental data is that: (1) no significant case of hyper-addition nor compensation were observed, and (2) hypo-addition occurred at a significant level in 76% of the mixture. These findings being in agreement with earlier studies [6,7,8], the experimental data can therefore be considered as representative of typical binary and ternary odor mixtures in terms of odor intensity interaction.

4.5.3 Modelling Intensity Interaction with the Stevens' power function

+ Vector Model combination

The first approach to modelling intensity interaction investigated was the Stevens' power function + vector model combination. The odorant concentrations were first converted in odor intensities by means of the Stevens' power functions derived for n-butanol (Equation 4.4), acetone (Equation 4.5) and ethyl mercaptan (Equation 4.6). The odor intensities of each mixture were subsequently calculated using the vector model for binary (Equation 4.2) and ternary mixtures (Equation 4.3). The constant α for each pair of odorants was derived from Equation 4.2 in the special case where the intensities of both odorants were approximately equal, i.e. the three levels of Table 4.2. This method was suggested by the authors of the vector model [11] and it is the usual way of estimating α [7, 12, 15, 30]. The value of α calculated for each of the three odor pairs is shown in Table 4.5. These values (96° , 106° and 107°) are in good agreement with previously published values for binary mixtures (99° [7], 102° [11], $102-115^\circ$ [12], $107-117^\circ$ [15], $109-115^\circ$ [30], $114-131^\circ$ [6]).

In Figure 4.5, the values of odor intensity calculated using the Stevens' power function + vector model combination are plotted against the odor intensity values measured by sensory analysis. The slope, intercept and correlation coefficient of the linear regression performed on each of the data set are given in Table 4.5. A good fit was found for the three binary mixtures used in the experiment, with no significant deviation from zero for the intercepts nor from unity for the slopes. On the other hand, Figure 4.5(d) clearly shows that the vector model tends to under-predict the odor intensity for the ternary mixture (n-butanol/acetone/ethyl mercaptan). This observation is supported by the value of the parameters of the fitted line through the data: an intercept not significantly different from zero (1.72) with a slope significantly inferior to unity (0.79). These findings for the mixtures under investigation thus confirm the adequacy of the vector model to predict odor intensity for binary mixtures but also its lack of fit for mixtures comprising more than two odorants.

4.5.4 Modelling Intensity Interaction with ANN

Odor intensity calculated with the ANN developed is plotted against measured odor intensity on Figure 4.6 for the three sets of binary mixtures and for the set of ternary mixtures. On those plots, filled circles represent data points that were part of the training set and open circles data points from the validation set. The parameters of the regression line for each of the data set are also summarized in Table 4.6. The first findings that stand out of the results obtained with the ANN is the very strong correlation between calculated and measured values for the ternary mixtures ($r = 0.98$) and most importantly, the position of the associated regression line which practically coincides with the main diagonal in the figure, indicating a close to perfect fit (Figure 4.6(d)). This represents a major improvement in comparison to the results achieved with the Stevens' power function + vector model combination (Figure 4.5(d)). Concerning the binary mixtures, the results obtained with both approaches are much alike. Only for the n-butanol/acetone mixtures is the correlation between calculated and measured odor

intensity slightly better for the calculation made with the ANN ($r = 0.99$ versus $r = 0.97$). In the two other cases, no notable difference can be observed.

An aspect that must be emphasized is the good generalization capacity of the ANN developed such as demonstrated by the rightful position of the validation data points on Figure 4.6(a-d). Over-fitting is a problem that is often encountered when using ANN [27] but this is clearly not the case here. The ANN developed could therefore be used with confidence to predict the odor intensity of mixtures of n-butanol, acetone and ethyl mercaptan based on their composition.

4.5.5 General Discussion

The results obtained in this experiment have shown that using ANN is an effective way of modelling intensity interaction in simple odor mixtures. The ANN developed performed as well as the Stevens' power function + vector model combination to predict odor intensity for the three sets of binary mixtures studied and was shown to give much better results for the set of ternary mixtures. It is therefore justified to state that the proposed approach of modelling intensity interaction in odor mixtures using ANN could be of great use in odor pollution assessment. Because environmental odors are much more complex than the mixtures used in this study, further work is however required in order to evaluate the impact of the complexity of the mixture on the effectiveness of the approach. One particular aspect that should be investigated is the effect of the complexity of the mixture on the number of data points necessary to effectively train the ANN. Since sensory analysis are involved, the number of data points that can be generated in a short time is limited. Nevertheless, one of the main advantage of an ANN being its adaptability, this constraint could in fact be overcome by re-training the ANN each time new data become available, thus improving its performances.

Odors from agricultural activities, wastewater treatment plants and landfill sites are typical examples of environmental odors to which the proposed approach could be applied. In those fields, specific odorous compounds such as hydrogen sulfide are sometimes used as surrogates for assessing odor strength. The correlations thus developed between marker concentration and odor measurement by sensory analysis can be rather poor [31] which limits their applicability. By allowing to take into account the impact of several odorous compounds on the mixture odor, the ANN modelling approach would be a major improvement over single marker and could lead to more reliable correlations.

One last aspect that deserves some attention is the versatility of the proposed approach of modelling odor interaction. In this study, the odor strength was expressed in terms of odor intensity. However, the approach could as well be used to predict results from odor-concentration measurement, which is another way of quantifying odors [32]. In the present case, the ANN was used in a function approximation application (to relate the odor intensity of a mixture to its component concentrations). Since ANN can also be utilized in classification problems [19], the proposed approach could therefore also be adapted to permit the prediction of odor characteristics that are not quantifiable. For instance, the hedonic tone or the odor quality of a mixture could be determined from its component concentrations using an ANN trained for that purpose, just as it was done for odor intensity in this study.

4.6 Conclusions

The feasibility of using ANN to model intensity interaction in simple odor mixtures was demonstrated in this study. It was shown that an ANN could be trained to accurately predict the odor intensity of binary and ternary mixtures from odorant concentrations. This approach was compared to Stevens' power function + vector model combination for predicting odor intensity. The results obtained with both methods were comparable

for the binary mixtures but the ANN approach was revealed to be much more appropriate for ternary mixtures. The results suggest that the proposed way of modelling odor interaction could be of great use in odor pollution assessment.

4.7 Acknowledgements

G. Hudon would Like to thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Agence Québec/Wallonie-Bruxelles pour la jeunesse for their financial support.

4.8 References

- [1] Caruana, C.M., 1998, New odor-control techniques get an airing, *Chemical Engineering Progress*, 94(3): pp.11-14.
- [2] Walpot, J.I., 1994, TNO experience with olfactometry, In Characterization and control of odours and VOC in the process industries, S. Vigneron, J. Hermia and J. Chaouki, eds., Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp.119-125.
- [3] Prokop, W.H., 1992, Odors, In Air pollution Engineering Manual, A. J. Buonicore and W.T. Davis, eds., Van Nostrand Reinhold, New York, NY, pp.147-154.
- [4] Berglund, B. and Lindvall, T., 1982, Olfaction, In The nose, D.F. Proctor and I. Andersen, eds., Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, pp. 279-305.
- [5] Laffort, P., 1994, Aspects of the olfactory information, In Characterization and control of odours and VOC in the process industries, S. Vigneron, J. Hermia and J. Chaouki, eds., Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp. 61-75.

- [6] Cain, W.S. and Drexler, M., 1974, Scope and evaluation of odor counteraction and masking, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 237: pp. 427-439.
- [7] Berglund, B. and Olsson, M.J., 1993, Odor intensity interaction in binary mixtures, *Journal of Experimental Psychology: Human Perception and Performance*, 19(2): pp. 302-314.
- [8] Engen, T., 1982, The perception of odors, Academic Press, New York, NY.
- [9] Laffort, P., 1989, Models for describing intensity interactions in odor mixtures: a reappraisal, In Perception of complex smells and tastes, D.G. Laing, W.S. Cain, R.L. McBride and B.W. Ache, eds., Academic Press, Sydney, pp. 205-223.
- [10] Frijters, J.E.R., 1987, Psychophysical models for mixtures of tastants and mixtures of odorants, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 510: pp. 67-78.
- [11] Berglund, B., Berglund, U., Lindvall, T. and Svensson, L.T., 1973, A quantitative principle of perceived intensity summation in odor mixtures, *Journal of Experimental Psychology*, 100 (1): pp. 29-38.
- [12] Berglund, B., 1974, Quantitative and qualitative analysis of industrial odors with human observers, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 237: pp. 35-51.
- [13] Cain, W.S., 1975, Odor intensity: mixtures and masking, *Chemical Senses and Flavor*, 1: pp. 339-352.
- [14] Moskowitz, H.R. and Barbe, C.D., 1977, Profiling of odor components and their mixtures, *Sensory Processes*, 1: pp. 212-226.

- [15] Laing, D.G., Andrew, E. and Best, J., 1993, Perceptual characteristics of binary, trinary, and quaternary odor mixtures consisting of unpleasant constituents, *Physiology & Behavior*, 56(1): pp. 81-93.
- [16] Laffort, P. and Dravnieks, A., 1982, Several models of suprathreshold quantitative olfactory interaction in humans applied to binary, ternary and quaternary mixtures, *Chemical Senses*, 7(2): pp. 153-175.
- [17] Patte, F. and Laffort, P., 1979, An alternative model of olfactory quantitative interaction in binary mixtures, *Chemical Senses and Flavour*, 4(4): pp. 267-274.
- [18] Laffort, P., 1991, Synergie et inhibition en olfaction, In Odeurs et désodorisation dans l'environnement, G. Martin and P. Laffort, eds., Tec & Doc – Lavoisier, Paris, pp. 169-194.
- [19] Haykin, S., 1994, Neural networks: a comprehensive foundation, Prentice-Hall, New York, NY.
- [20] American Industrial Hygiene Association, 1989, Odor thresholds for chemicals with established occupational health standards, Fairfax, VA.
- [21] Patte, F., Etcheto, M. and Laffort, P., 1975, Selected and standardized values of suprathreshold odor intensities for 110 substances, *Chemical Senses and Flavor*, 1: pp. 283-305.
- [22] Cain, W.S., 1969, Odor intensity: differences in the exponent of the psychophysical function, *Perception & Psychophysics*, 6(6A): pp. 349-354.

- [23] Carlson, E.C., 1996, Don't gamble with physical properties for simulations, *Chemical Engineering Progress*, 92(10): pp. 35-46.
- [24] ASPEN PLUS, 1994, ASPEN PLUS user guide, Release 9, Aspen Technology, Inc., Cambridge, MA.
- [25] American Society for Testing Materials, 1998, Standard practices for referencing suprathreshold odor intensity, ASTM E544-75 (1997), Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, PA.
- [26] Moskowitz, H.R., Dravnieks, A., Cain, W.S. and Turk, A., 1974, Standardized procedure for expressing odor intensity, *Chemical Senses and Flavors*, 1: pp. 235-237.
- [27] Demuth, H. and Beale, M., 1998, Neural network toolbox user's guide, The MathWorks, Inc., Natick, MA.
- [28] Laing, D.G., Panhuber, H. and Baxter, R.I., 1978, Olfactory properties of amines and n-butanol, *Chemical Senses Flavour*, 3: pp. 149-166.
- [29] Hall, G. and Andersson, J., 1983, Volatile fat oxidation products I. Determination of odour threshold and odour intensity functions by dynamic olfactometry, *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 16: pp. 354-361.
- [30] Laing, D.G., Panhuber, H., Willcox, M.E. et Pittman, E.A., 1984, Quality and Intensity of binary odor mixtures, *Physiology & Behavior*, 33: pp. 309-319.
- [31] Stuetz, R.M., Fenner, R.A. and Engin, G., 1999, Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry, *Water Research*, 33(2): pp. 453-461.

- [32] Pagé, T., Guy, C. and Vigneron, S., 1997, General considerations for odor impact study, *Proceedings of the 4th International Conference on Control of Odors and VOCs, Montreal (Oct. 20-22, 1997)*: pp. 167-181.

Table 4.1 – Possible interaction phenomena in a binary odor mixture.

Types of interaction	Perceived Odor Intensity
Complete addition	$I_{ab} = I_a + I_b$
Hypo-addition	$I_{ab} < I_a + I_b$
Partial addition	$I_a \text{ and } I_b < I_{ab} < I_a + I_b$
Compromise	$I_a < I_{ab} < I_b$
Compensation	$I_{ab} < I_a \text{ and } I_b$
Hyper-addition	$I_{ab} > I_a + I_b$

Note: a and b are two odorants. I stands for perceived odor intensity.

Table 4.2 – Concentration and perceived odor intensity levels for the odorants used in the experiments.

Level	n-Butanol			Acetone			Ethyl mercaptan		
	Concentration Liquid	Vapor	Odor Intensity	Concentration Liquid	Vapor	Odor Intensity	Concentration Liquid	Vapor	Odor Intensity
1	46.0	0.7	0.86	374.9	141.3	1.81	0.4	0.1	1.24
2	680.0	9.5	6.09	2493.8	939.3	8.06	2.3	0.4	6.81
3	4081.8	57.1	18.84	9901.0	3715.4	25.49	9.7	1.5	15.05

Note: Concentrations are in ppmv for n-butanol and acetone and in ppbv for ethyl mercaptan. Liquid refers to the concentration in aqueous phase. Vapor refers to the concentration of the vapor phase in equilibrium with the liquid phase at 22.5°C.

Table 4.3 – Perceived odor intensities of the single odorants, binary mixtures and ternary mixtures determined in the experiment.

Single odorants		Binary mixtures		Ternary mixtures	
Sample	Odor intensity	Sample	Odor intensity	Sample	Odor intensity
Blank	0.37	B1A1	1.08	B1A1E1	2.05
B1	0.86	B1A2	5.76	B1A1E2	4.25
B2	6.09	B1A3	16.85	B1A1E3	9.34
B3	18.84	B2A1	4.52	B1A2E1	9.82
A1	1.81	B2A2	9.77	B1A2E2	10.10
A2	8.06	B2A3	24.37	B1A2E3	13.97
A3	25.49	B3A1	15.29	B1A3E1	28.84
E1	1.24	B3A2	19.17	B1A3E2	27.68
E2	6.81	B3A3	29.78	B1A3E3	28.69
E3	15.05	B1E1	2.02	B2A1E1	7.21
		B1E2	4.71	B2A1E2	5.82
		B1E3	11.64	B2A1E3	12.00
		B2E1	4.94	B2A2E1	14.31
		B2E2	8.45	B2A2E2	16.07
		B2E3	13.68	B2A2E3	16.67
		B3E1	18.21	B2A3E1	27.08
		B3E2	15.39	B2A3E2	29.98
		B3E3	19.78	B2A3E3	26.35
		A1E1	0.45	B3A1E1	15.00
		A1E2	3.29	B3A1E2	15.14
		A1E3	7.69	B3A1E3	19.72
		A2E1	9.81	B3A2E1	22.89
		A2E2	7.88	B3A2E2	18.15
		A2E3	10.01	B3A2E3	26.07
		A3E1	22.55	B3A3E1	34.70
		A3E2	18.06	B3A3E2	32.75
		A3E3	24.78	B3A3E3	36.46

Note: The letters refer to the odorant (B = n-butanol; A= acetone; E = ethyl mercaptan). The numbers refer to the concentration levels listed in Table 4.2.

Table 4.4 – Types of interaction observed in the odor mixtures.

Types of Interaction	Binary mixtures			Ternary mixture
	n-Butanol/ Acetone	n-Butanol/ Ethyl mercaptan	Acetone/ Ethyl mercaptan	n-Butanol/Acetone/ Ethyl mercaptan
Hypo-addition	9 (9)	9 (4)	8 (7)	26 (21)
Partial addition	3 (0)	1 (0)	0 (0)	17 (3)
Compromise	6 (3)	8 (0)	7 (2)	9 (2)
Compensation	0 (0)	0 (0)	1 (0)	0 (0)
Hyper-addition	0 (0)	0 (0)	1 (0)	1 (0)

Note: Numbers in brackets represent data points that can be classified with confidence (paired T-test, alpha level of 0.05).

Table 4.5 – Fit of the vector model.

Mixtures	α	Slope	Intercept	r
n-Butanol/Acetone	96°	1.02	1.81	0.97
n-Butanol/Ethyl mercaptan	107°	1.12	-0.70	0.98
Acetone/Ethyl mercaptan	106°	1.01	1.87	0.96
n-Butanol/Acetone/Ethyl mercaptan		0.79 [*]	1.72	0.94

* Indicates the slope is significantly different from 1 (alpha level of 0.5).

Table 4.6 – Fit of the ANN.

Mixtures	Slope	Intercept	r
n-Butanol/Acetone	1.02	1.02	0.99
n-Butanol/Ethyl mercaptan	0.97	0.04	0.98
Acetone/Ethyl mercaptan	1.00	2.58	0.96
n-Butanol/Acetone/Ethyl mercaptan	0.94	1.21	0.98

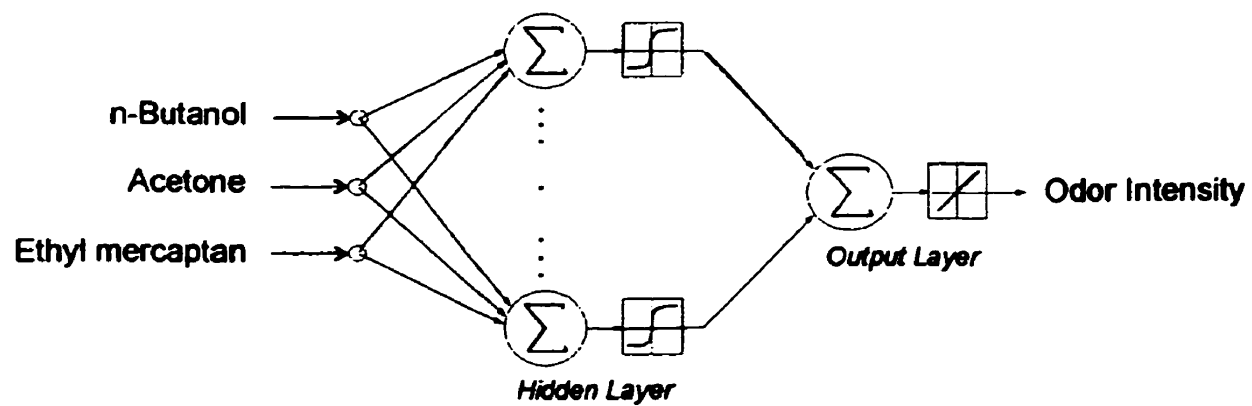


Figure 4.1 – ANN structure. The inputs are the odorant concentrations and the output is the odor intensity.

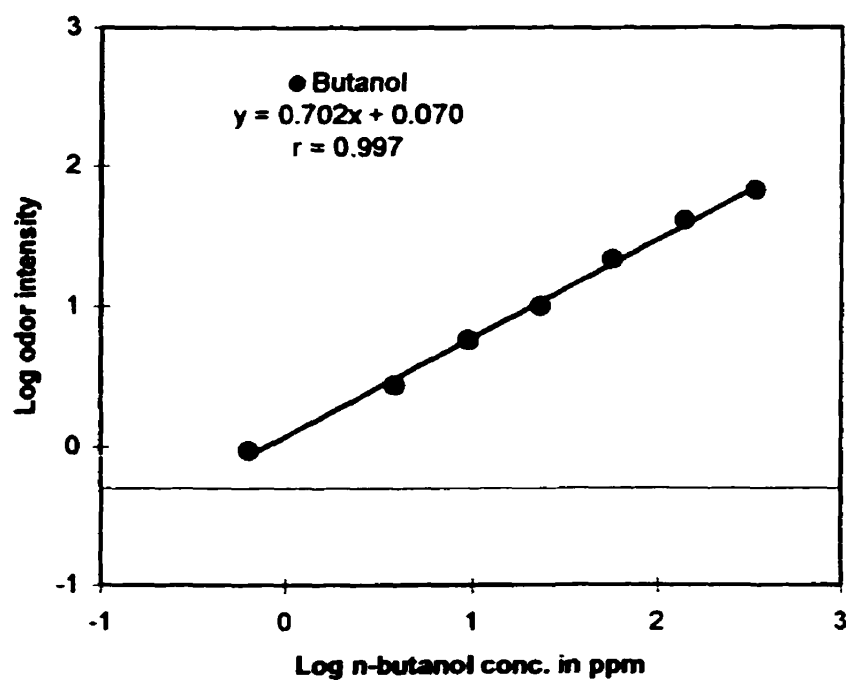


Figure 4.2 – Stevens' power function obtained for *n*-butanol. Concentrations are for the vapor phase. The horizontal line denotes the odor intensity perceived for the blank (distilled water).

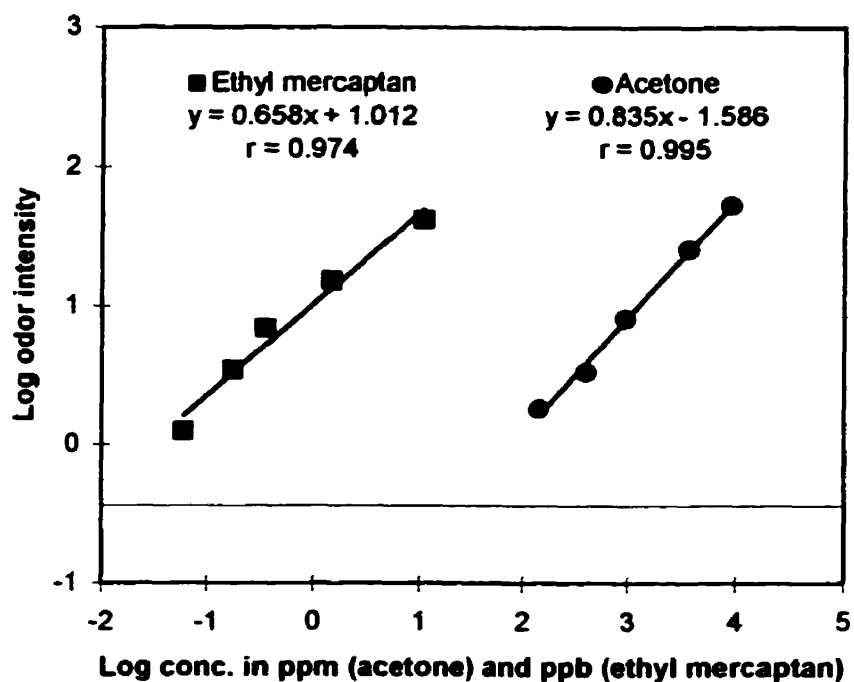


Figure 4.3 – Stevens' power function obtained for acetone (circles) and ethyl mercaptan (squares). Concentrations are for the vapor phase. The horizontal line denotes the odor intensity perceived for the blank (distilled water).

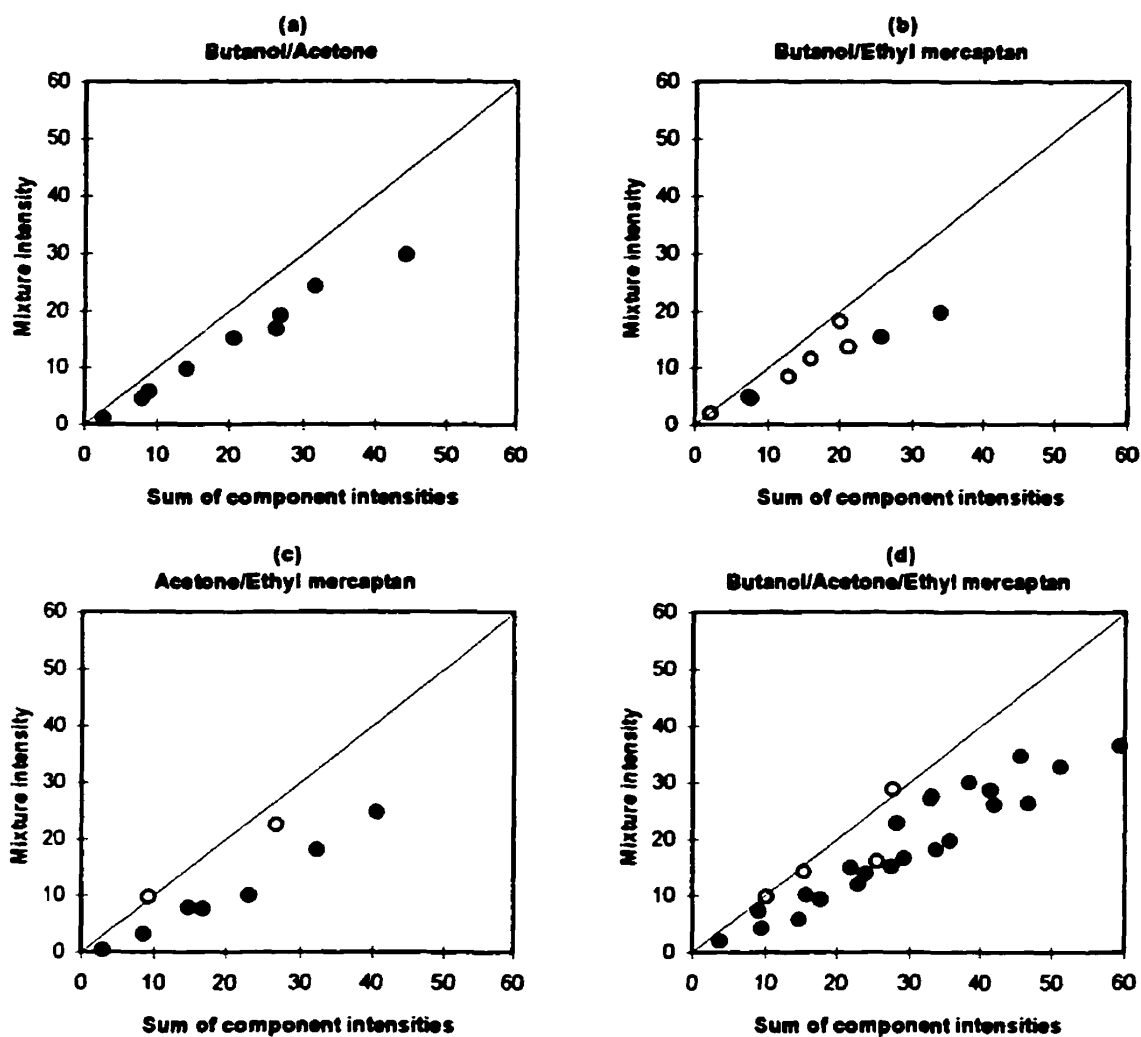


Figure 4.4 – Sum of the component odor intensities plotted against the intensity of the odor mixtures. The filled circles represent data points whose odor intensities are significantly different than the sum of their components odor intensities (double sided paired T-test, alpha level of 0.05).

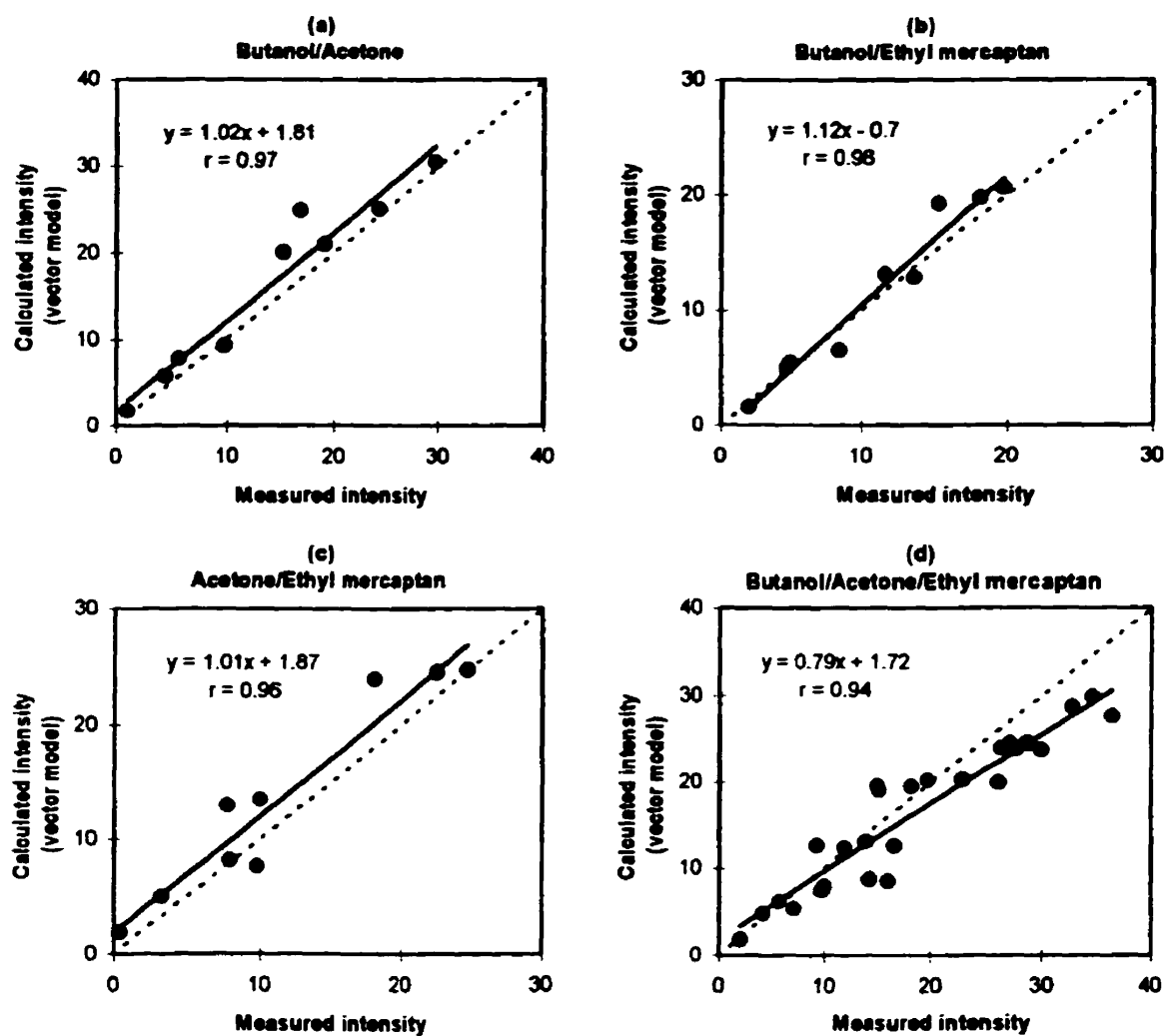


Figure 4.5 – Odor intensity calculated using the Stevens' power function + vector model plotted against measured odor intensity by sensory analysis.

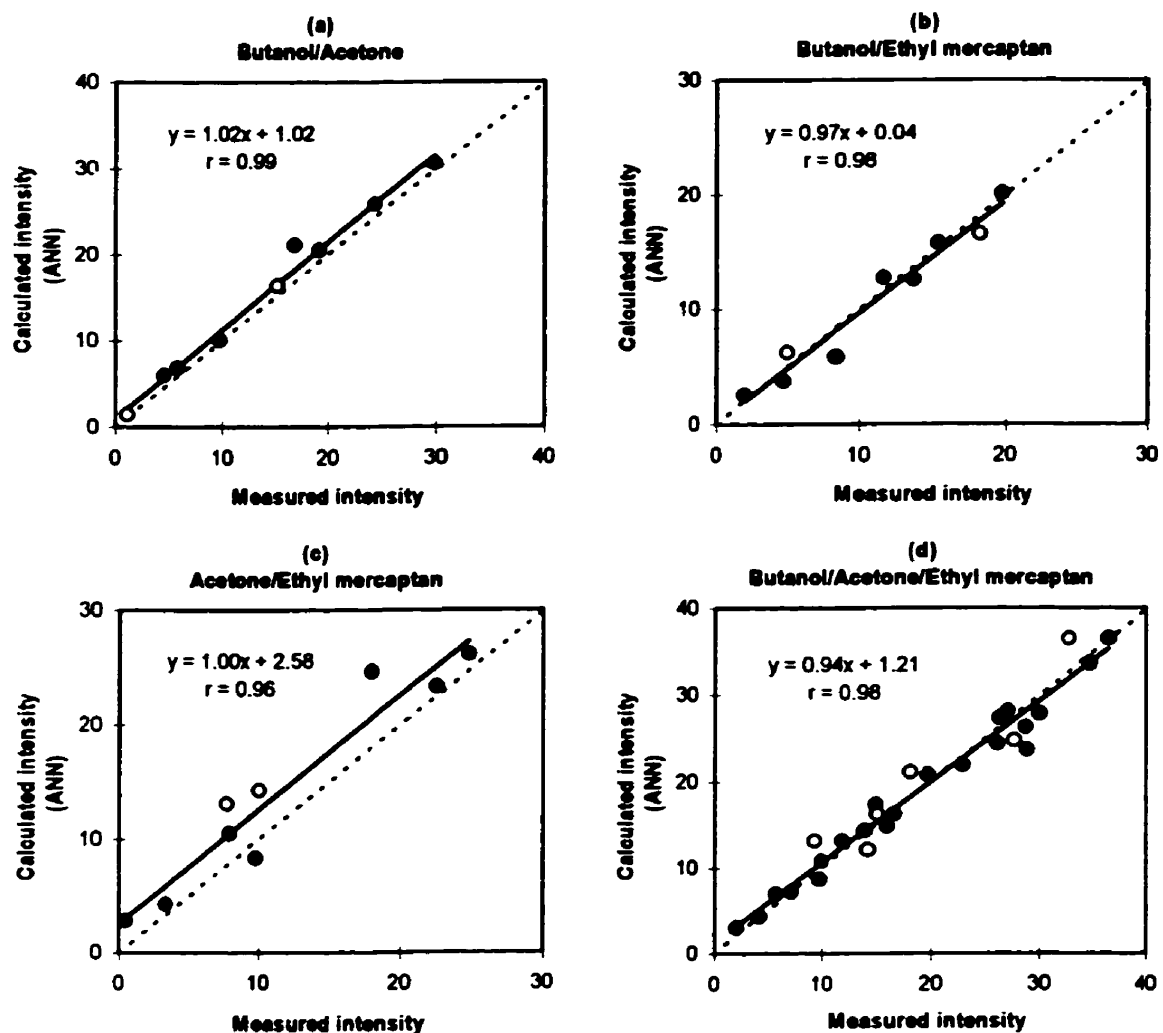


Figure 4.6 – Odor intensity calculated using the ANN plotted against measured odor intensity by sensory analysis. The filled circles represent training data points, and the open circles represent validation data points.

CHAPITRE 5 – MEASUREMENT OF ODOR INTENSITY BY AN ELECTRONIC NOSE

Ce chapitre est constitué de l'article *Measurement of odor intensity by an electronic nose* soumis pour publication dans *Journal of the Air & Waste Management Association*. Il présente les résultats obtenus pour la deuxième approche proposée dans le cadre du projet, soit la quantification de l'odeur d'un mélange odorant multi-composants sur la base de la réponse des capteurs d'un nez électronique à l'aide de réseaux de neurones artificiels.

Measurement of Odor Intensity by an Electronic Nose

Guillaume Hudon and Christophe Guy

Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique, Montréal, Qc, Canada

Jacques Hermia

Unité des Procédés, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium

5.1 Implications

Odor pollution is a significant issue throughout the developed world and several legislative bodies have regulated or are in the process of regulating odorous emissions in the environment. The measurement of an odor is not an easy task and existing methods suffer from major drawbacks. It thus appears that there is a real need for the development of new reliable odor measurement techniques. This paper investigates the possibility of using electronic noses to measure odor intensity. The proposed procedure, which consists in training artificial neural networks to predict odor intensity based on electronic noses sensor response, was applied with success for simple mixtures of odorous compounds.

5.2 Abstract

The possibility of using electronic noses (EN) to measure odor intensity was investigated in this study. Two commercially available EN, an Aromascan A32S with conducting polymer sensors and an Alpha M.O.S. Fox 3000 with metal oxide sensors, as well as an experimental EN made of Taguchi-type tin oxide sensors were used in the experiments. Odor intensity measurement by sensory analysis and EN sensor response were obtained for samples of odorous compounds (n-butanol, acetone and ethyl mercaptan) and for binary mixtures of odorous compounds (n-butanol and acetone).

Linear regression analysis and artificial neural networks (ANN) were used to establish a relationship between odor intensity and EN sensor responses. The results suggest that large differences in sensor response to samples of equivalent odor intensity exist and that sensitivity to odorous compounds varies according to the type of sensors. A linear relationship between odor intensity and averaged sensor response was found to be appropriate for the EN based on conducting polymer sensors with a correlation coefficient (r) of 0.94 between calculated and measured odor intensity. However, the linear regression approach was shown to be inadequate for both EN which comprised metal oxide type sensors. Very strong correlation ($r = 0.99$) between measured odor intensity and calculated odor intensity using the ANN developed were obtained for both commercial EN. A weaker correlation ($r = 0.84$) was found for the experimental instrument suggesting an insufficient number of sensors and/or not enough diversity in sensor responses. The results demonstrated the ability of electronic noses to measure odor intensity associated with simple mixtures of odorous compounds and suggest that ANN are appropriate to model the relationship between odor intensity measurement and EN sensor response.

5.3 Introduction

Among environmental pollution types, odor pollution has become in recent years one of the most significant issues throughout the developed world. In United States, complaints of odor pollution account for more than 50% of all complaints to air pollution regulatory agencies [1] while in Japan, pollution by offensive odors ranks second in terms of number of complaints filed with authorities, following noise pollution [2]. In European countries, large proportions of the population (13-20%) are reported to be annoyed by environmental odors [3,4]. These statistics illustrate the importance of environmental pollution due to odorous emissions and explain the increased tendencies towards regulating odor emissions [5,6], and developing new odor abatement techniques [7]. In order to evaluate the efficiency of an odor abatement treatment or to determine whether

an odorous effluent respects a definite regulation, odors must be adequately quantified. However, because of its subjective nature, the measurement of an odor is not a straightforward task [8].

At the present time, two approaches are being used for the measurement of odor: analytical techniques and sensory techniques [9]. Analytical techniques, such as gas chromatography associated to mass spectrometry, aim at characterizing the nature and concentration of compounds present in odorous mixtures. Results of such analysis can then be compared to olfactory threshold data in order to determine which of the components are present in suprathreshold concentrations. This type of analysis is however limited by the fact that it does not take into account the physiological interactions that arise in a complex odor mixture [10], hence not providing a real quantification of the odor. Sensory techniques fulfill that lack by using human noses to perform the measurement. Odors can be quantified by a panel of people in terms of perceived intensity or in terms of odor concentration [11]. In the former case, the panelists must assign a value to the perceived odor intensity based on a given referencing scale [12] while in the latter case, the odor concentration is defined as the number of dilutions at which 50% of the panel members can just detect the odor [13]. Although giving representative measurements, sensory techniques also have major drawbacks: they are time consuming and expensive [14], and they can not be used for continuous monitoring. It thus appears that there is a real need for the development of reliable odor assessment techniques that could be at the same time representative of the odor strength and suitable for on-line monitoring.

An electronic nose (EN) is an instrument, which comprises an array of electronic chemical sensors with partial specificity and an appropriate pattern-recognition system, capable of recognizing simple or complex odors [15]. Different types of sensor technologies such as metal oxide sensors, conducting polymer sensors and piezoelectric sensors are used in commercial EN and the number of sensors can vary between one and

40 [16]. Following their exposure to a given odor, sensor responses form a particular profile that can be analyzed with pattern-recognition techniques. The main advantage of an EN is that once calibrated, it can be used to perform odor assessment on a continuous basis at a minimal cost. EN are presently mainly being used in quality control applications, particularly in the food and beverage industry [15,17]. Although several authors have identified environmental odor monitoring as a potential application [15, 16, 18], very few studies have been conducted to investigate the possibility of using EN for odor strength measurement. While showing very promising results, the studies published so far were focused on specific odor sources, such as odors from livestock wastes [13, 19, 20] and odors from sewage treatment works [14], that are inherently characterized by high variability. In order to assess the possibility of using EN for odor quantification in a more systematic way, research needs to be conducted using odor samples of controlled composition.

The objective of this study was to demonstrate that once calibrated against sensory analysis, EN can be used to quantify odor intensity associated with simple mixtures of odorous compounds. Three EN (two commercially available instruments and an experimental system) based on two different sensor technologies (conducting polymers and metal oxide sensors) were used in the study. Three common odorous substances, acetone, n-butanol, and ethyl mercaptan were selected to form the synthetic samples used in the experiments.

5.4 Experimental Methods

5.4.1 Odor Sample Preparation

The three odorous compounds used in the experiments were acetone, n-butanol, and ethyl mercaptan. These were chosen in order to represent substances with different odor characteristics. Ethyl mercaptan is an extremely malodorous substance with a rotten

cabbage odor and can be detected at very low concentrations (0.098-3 ppbv [21]). Acetone is also a malodorous substance and may be perceived as pungent. Among the three compounds used in the experiments, acetone has the highest detection threshold (3.6-653 ppmv [21]). n-Butanol, with its sweet alcohol odor, can be considered as pleasant. It is commonly used in olfactory experiments and its detection threshold (0.12-11 ppmv [21]) lies between those of acetone and ethyl mercaptan. The three substances used were of the highest purity available.

The odor samples were prepared by diluting the odorous compounds in distilled water. The samples were maintained at 22.5°C in order to ensure a constant vapor-liquid equilibrium. For each odorous compounds, three concentrations corresponding to three levels of perceived odor intensity were determined in a preliminary experiment. The concentrations (in the liquid and vapor phases) and intensity levels are given in Table 5.1 (details on the intensity measurement procedure are provided in the following section). As an indication, odors corresponding to level 1 are just perceptible, while odors associated with levels 2 and 3 are respectively slight and moderate.

5.4.2 Sensory Analysis

The sensory analysis consisted in perceived odor intensity measurement. The analysis were performed using a n-Butanol static reference scale such as described in ASTM standard E-544 [22]. It was made up of eight concentrations of n-butanol in water (0, 46, 278, 680, 1667, 4082, 10000 and 24995 ppmv) maintained at a constant temperature of 22.5°C (mean = 22.4°C, S.D. = 0.4°C). Five panelists were asked to evaluate each odor sample twice by locating the position in the scale that best matched its odor intensity. Since a concentration of n-butanol (C) is not in itself a direct measure of perceived odor intensity (I), the reference scale had to be translated to a magnitude estimate scale as described by Moskowitz et al. [23]. Equation 5.1 was developed for that purpose. Once the conversion made, the perceived odor intensity of a given sample was calculated as the arithmetic mean of all values obtained for that sample.

$$I = 1.175C^{0.7} \quad (5.1)$$

5.4.3 Electronic Nose Analysis

Three EN, two commercially available instruments, and an experimental system, were used in the experiments. One of the commercial EN used was an Aromascan A32S (Aromascan plc, Crewe, UK). This instrument incorporated an array of 32 sensors made of conducting polymers. The other commercial EN was an Alpha M.O.S. Fox 3000 system (Alpha M.O.S. SA, Toulouse, France) which included 12 metal oxide type sensors. The third EN was developed at Ecole Polytechnique de Montréal using six Taguchi-type tin oxide sensors manufactured by Figaro (Figaro Engineering Inc., Osaka, Japan) (model TGS 800, TGS 822, TGS 825, TGS 826, TGS 880 and TGS 882). The sensors were mounted in a test box SR3 (Figaro Engineering Inc., Osaka, Japan) especially designed for the testing of those sensors. It should be noted that the software packages for data analysis included in both commercial EN were not used in the present study.

A dynamic sampling procedure for odor presentation to the sensors was used with the three instruments. The odor sample to be analyzed was first placed in a controlled temperature environment ($22.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ for the Aromascan and the Alpha M.O.S instruments and $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ for the experimental EN) until thermal equilibrium was reached. A stream of filtered air was then bubbled through the liquid sample prior to being injected in the chamber containing the sensors. The response of each sensor was recorded as $\Delta R/R_0$ where ΔR is the change in resistance and R_0 is the base resistance of the sensor. The base resistance corresponded to the response of the sensor in presence of reference air. For the three instruments, the reference air consisted of filtered ambient air. For the Aromascan and Alpha M.O.S. systems, the relative humidity of the reference

air was set at 40% (@ 30°C) while for the experimental nose no humidity control was done. With the three instruments, each sample was analyzed twice and the average response of the duplicate was taken as the EN odor profile for that given sample.

5.4.4 Data Analysis

Two types of data analysis were performed in order to try to model the relationship between EN sensor response and odor intensity measured by sensory analysis. In the first analysis, linear regressions of averaged sensor response against odor intensity were calculated for the three EN instruments. The least square method was used in the calculations. The second type of analysis consisted in training artificial neural network (ANN) to predict odor intensity measurement based on EN sensor response (Figure 5.1). Multi-layer perceptron networks comprising two layers of neurons were used. Six units were used on the hidden layer and one on the output layer. The Levenberg-Marquardt algorithm [24], an advanced back propagation learning rule, was used to train the ANN in a supervised manner. For each simulation, the data set was divided at random into two subset: the training set (80% of the samples) and the validation set (remaining 20%). The training set was used in the network weights adjustment procedure (learning phase) while the validation set was required to assess the network generalization capacity after it had been trained (validation phase). The ANN simulations were performed using MATLAB and MATLAB Neural Network Toolbox mathematical packages (The MathWorks, Inc., Natick, MA, USA).

5.5 Results and Discussion

5.5.1 Electronic Nose Responses to the Levels of Odor Intensity for Each Odorous Compound

The first series of experiments performed consisted in obtaining EN sensor response to the three levels of odor intensity for n-butanol, acetone and ethyl mercaptan (Table 5.1).

The odor profiles thus obtained are shown in Figure 5.2 (Aromascan EN), Figure 5.3 (Alpha M.O.S. EN), and Figure 5.4 (experimental EN). The level 0 included on the plots corresponds to the EN sensor response when exposed to a blank sample (distilled water). The first finding which stands out of Figures 5.2-5.4 is the inability of any of the EN used to clearly distinguish between the different levels of intensity for ethyl mercaptan. In all cases, the sensor responses obtained for ethyl mercaptan are very weak which can be explained by the low concentrations involved. The alpha M.O.S. and experimental instruments could not also clearly differentiate the levels of intensity for acetone but for an opposite reason: the sensors were too sensitive. It should be noted that these two instruments included metal oxide type sensors and that this high sensitivity to acetone was not encountered with the Aromascan nose whose sensors were made of conducting polymer. n-Butanol was therefore the only compound for which the three levels of odor intensity could easily be discriminated by the three instruments.

Since the EN responses to ethyl mercaptan were not satisfying, it was decided not to include this compound in the mixtures to be used in the subsequent experiments. Furthermore, in order to obtain a better discrimination for the odor intensity levels associated with acetone, the samples to be analyzed by the Alpha M.O.S. and experimental EN had to be diluted. Dilution factors of 10 and 5 were respectively applied to all samples analyzed by the Alpha M.O.S. and experimental instruments (based on the concentrations presented in Table 5.1). The new odor profiles thus obtained are shown in Figures 5.5 and 5.6. It is clear from those plots that the ability of both instruments to distinguish between each levels of odor intensity after diluting the samples becomes much better for acetone while remaining perfectly acceptable for n-butanol.

Two facts were brought in evidence by this first series of experiments. First, it was shown that EN sensor response to samples of equivalent odor intensity can be very different from one odorous compound to another. Therefore, if an EN were to be used to

assess odor intensity in a particular application, the first step would be to make sure its sensors can respond to all the odorous compounds potentially present. Diluting the samples as it was done in this study for the Alpha M.O.S. and experimental EN is a simple option to consider when the sensors responses are too large. On the other hand, when the opposite situation is encountered (weak responses), as it was observed for ethyl mercaptan in the experiments, the only option left consists in using a more sensitive sensor type. The other fact that stands out from this first series of experiments is the significant differences in sensitivity among sensor technologies. In this manner, it was observed that the metal oxide sensors used in the study were much more sensitive to acetone and n-butanol than the conducting polymer sensors. It is therefore justify to state that, in order to maximize its performances, an EN intended to be used for odor intensity measurement should be an hybrid instrument, comprising sensors of different technologies.

5.5.2 Relationship Between EN Response and Odor Intensity for Binary Mixtures of n-Butanol and Acetone

The nine possible binary mixtures that can be constituted from the three levels of concentrations of n-butanol and acetone were prepared and analyzed by the three EN instruments. The EN odor profiles acquired were added to the previously obtained odor profiles for n-butanol and acetone to form a data set of 16 experimental samples (9 binary mixtures, 3 levels for n-butanol, 3 levels for acetone and a blank). The relationship between the responses obtained by the EN for the samples and their corresponding odor intensity was investigated using two approaches: linear regression and ANN modeling.

Linear Regression Analysis

A very simple way of representing the relationship between odor intensity and EN response is to plot the results obtained by sensory analysis against the averaged sensor response to the odor samples. The resulting plots for the three EN are shown on Figure

5.7. It should be noted that the averaged sensor responses were calculated using the absolute values of $\Delta R/R_0$, since some values were negative. Linear regression were calculated and the derived equations used to draw the plots shown on Figure 5.8. The plots on Figures 5.7(a) and 5.8(a) show that the linear regression approach gives fairly good results for the measurements made with the Aromascan instrument. This is confirmed by the correlation coefficient of 0.94 obtained between the calculated odor intensity using the derived linear equation (Fig. 5.7(a)) and the measured odor intensity (Fig. 5.8(a)). This finding is in agreement with those of Persaud et al. [19] and Misselbrook et al. [20] who showed that a linear relationship can represent the relationship between averaged EN response and odor concentration when EN with conducting polymer sensors are used. It is also worth noting that the linear relationship found is not a consequence of the large number of sensors comprised in the Aromascan EN. Indeed, the linearity still stands if the responses of only six or 12 sensors, chosen at random among the 32 sensors, are used in the calculations.

The linear regression analysis did not give similar results for the two other instruments used. It was found that a linear regression was inadequate to represent the relationship between EN response and odor intensity for both the Alpha M.O.S. (Fig. 5.7(b) and Fig. 5.8(b)) and experimental EN (Fig. 5.7(c) and Fig. 5.8(c)). In both cases the calculated odor intensity using the linear regression equation underestimates the measured value at low and high odor intensity while overestimating it at intermediate odor intensity (Fig. 5.8(b-c)). Since these two EN are based on metal oxide type sensors, it is reasonable to believe that this finding is characteristic of this sensor technology.

Despite the fact that acceptable results were obtained in the case of the Aromascan EN, the overall results suggest that the linear regression approach is not appropriate to represent the relationship between EN responses and odor intensity. A large part of the information contained in the sensor response pattern is indeed lost when the averaging operation is performed.

Artificial Neural Network Modeling

Unlike the linear regression approach, the ANN analysis allows to take into account the whole pattern of sensor response for each odor sample. Much better results could therefore be expected. Odor intensity calculated with the ANN developed for each EN are plotted against measured odor intensity on Figure 5.9. On those plots, filled circles represent data points that were part of the training set and open circles data points from the validation set. Very strong correlation between calculated and measured values were obtained for the Aromascan (Fig. 5.9(a)) and Alpha M.O.S. (Fig. 5.9(b)) instruments, with a coefficient of correlation of 0.99 in both cases. It is worth noting that despite the fact the Alpha M.O.S. EN (12 sensors) counts almost three times less sensors than the Aromascan EN (32 sensors), both instruments gave similar results. A problem that is often encountered in ANN modeling is over-fitting [24]. This results in networks that fit the training data almost perfectly but that have poor predictive capacity. This is clearly not the case here as shown by the position of the validation data points on Figure 5.9(a-b). The networks developed could therefore be used with confidence to predict with accuracy the odor intensity for any mixtures of n-butanol and acetone based on an odor profile obtained by the Aromascan or Alpha M.O.S. EN.

The results obtained with the experimental EN were not as conclusive. While the trend in the data shown on Figure 5.9(c) is still apparent, considerable scatter is observed on the plot. The correlation between calculated and measured odor values is much weaker ($r = 0.84$) for the experimental EN than for the two commercial instruments. Factors that could possibly explain that poorer performance is an insufficient number of sensors and not enough diversity in the sensor responses.

The potential of EN to be used as a measuring device for odor intensity was confirmed by the results obtained for the two commercial EN. The proposed way of analyzing the odor profiles from the sensor responses using ANN was shown to work well in the case of simple binary mixtures of odorous compounds. Because real environmental odors are

complex mixtures of odorous compounds, further work is required to confirm that the method can be applied in such conditions. A first aspect that should be investigated in future studies is to determine whether there are enough diversity in existing sensor technologies to allow a proper characterization of environmental odors. Another factor that requires some attention in future work is the number of data points that is necessary to train the ANN. In the present study, a small number of data points (13) were used to successfully train the networks. It would however be important to verify the impact of the odor mixture complexity on the size of the training data set required to ensure an effective training.

A last aspect that must be emphasized is the versatility of the proposed approach. In this study, the odors were quantified in terms of odor intensity [25]. Nevertheless, it should be noted that the approach is not restricted to that particular type of sensory analysis. In a like manner, correlation between EN sensor response and odor-concentration measurement for instance could be developed.

5.6 Conclusions

The relationship between EN sensor response and odor intensity was investigated using three EN instruments based on two sensor technologies for three odorous compounds. The main observations that can be drawn from this study are: (1) EN sensor response to samples of equivalent odor intensity can be very different depending on the nature of the compounds present; (2) significant differences in sensitivity to odorous compounds exist among EN sensor technologies; (3) for binary mixtures of odorous compounds: a linear regression between odor intensity and averaged sensor response is appropriate to represent the relationship between odor intensity and EN measurement when conducting polymer sensors are used but is inadequate for metal oxide sensors; (4) for binary mixtures of odorous compounds: ANN can be trained to predict with accuracy odor intensity from commercial EN sensor responses. Some general conclusions that may be

made from this study are: (1) in order to use an EN to measure odor intensity associated with mixtures of odorous compounds, its sensors ability to respond to the compounds potentially present in the mixtures must first be assessed; (2) the utilization of ANN to model the relationship between odor intensity measurement made by sensory analysis and EN sensor response is very promising and its applicability to environmental odors should therefore be investigated in future studies.

5.7 Acknowledgements

The authors would like to thank Interbrew Belgium for the loan of an Alpha M.O.S. instrument. G. Hudon would also like to thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Agence universitaire de la Francophonie for their financial support.

5.8 References

- [1] O'Brien, M.; Deffee, R.A.; Ostojic, N. In *Odors: indoor and environmental air*, Air & Waste Management Association: Pittsburgh, PA, 1996; pp 261-267.
- [2] Higuchi, T.; Konosuke, N. In *Odors: indoor and environmental air*, Air & Waste Management Association: Pittsburgh, PA, 1996; pp 181-192.
- [3] Walpot, J.I. In *Characterization and control of odours and VOC in the process industries*; Vigneron, S.; Hermia, J.; Chaouki, J., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1994; pp 119-125.
- [4] Berglund, B.; Lindvall, T. In *The nose*; Proctor, D.F.; Andersen, I., Eds.; Elsevier Biomedical Press: Amsterdam, 1982; pp 279-305.

- [5] Vankeerbergen, A. In *Characterization and control of odours and VOC in the process industries*; Vigneron, S.; Hermia, J.; Chaouki, J., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1994; pp 49-59.
- [6] Schulz, T.J.; Van Harreveld, A.P *Wat. Sci. Tech.* 1996, 34(3-4), 541-547.
- [7] Caruana, C.M *Chem. Eng. Prog.* 1998, 94(3), 11-14.
- [8] Le Cloirec, P.; Perrin, M. In *Odeurs et désodorisation dans l'environnement*; Martin, G.; Laffort, P., Eds.; Tec & Doc – Lavoisier: Paris, 1991; pp 247-264.
- [9] Ostojic, N.; O'Brien, M. In *Odors: indoor and environmental air*; Air & Waste Management Association: Pittsburgh, PA, 1996; pp 87-95.
- [10] Laffort, P. In *Perception of complex smells and tastes*; Laing, D.G.; Cain, W.S.; McBride, R.L.; Ache, B.W., Eds.; Academic Press: Sydney, 1989; pp 205-223.
- [11] Cha, S.S. In *Odor and VOC Control Handbook*; Rafson, H. J., Ed.; McGraw-Hill: New York, 1998; pp 4.16-4.32.
- [12] Cain, W.S; Moskowitz, H.R. In *Human Responses to environmental odors*; Turk, A.; J.W. Johnston, Jr., J.W.; Moulton, D.G., Eds.; Academic Press: New York, 1974; pp 1-32.
- [13] Hobbs, P.J.; Misselbrook, B.; Pain, B.F. *J. agric. Engng Res.* 1995, 60, 137-144.
- [14] Stuetz, R.M.; Fenner, R.A.; Engin, G. *Wat. Res.* 1999, 33(2), 453-461.
- [15] Gardner, J.W.; Bartlett, P.N. *Sensors and Actuators B.* 1994, 18-19, 211-220.

- [16] Nagle, H.T.; Gutierrez-Osuna, R.; Schiffman, S.S. *IEEE Spectrum*. Sept. 98, 22-34.
- [17] Strassburger, K.J. *Chemtech*. Dec.1997, 18-24.
- [18] Kress-Rogers, E. In *Handbook of biosensors and electronic noses*, Kress-Rogers, E., Ed.; CRC Press, Inc.: Boca Raton, FL, 1996; pp 3-39.
- [19] Persaud, K.C.; Khaffaf, S.M.; Payne, J.S.; Pisanalli, A.M.; Lee, D.-H.; Byun, H.-G. *Sensors and Actuators B*. 1996, 35-36, 267-273.
- [20] Misselbrook, T.H.; Hobbs, P.J.; Persaud, K.C. *J. agric. Engng Res*. 1997, 66, 213-220.
- [21] *Odor thresholds for chemicals with established occupational health standards*; American Industrial Hygiene Association: Fairfax, VA, 1989.
- [22] Standard practices for referencing suprathreshold odor intensity, ASTM E544-75 (1997) *Annual Book of ASTM Standards*; American Society for Testing Materials: Philadelphia, PA, 1998.
- [23] Moskowitz, H.R.; Dravnieks, A.; Cain, W.S.; Turk, A. *Chemical Senses and Flavors*. 1974, 1, 235-237.
- [24] Demuth, H.; Beale, M. *Neural network toolbox user's guide*; The MathWorks, Inc.: Natick, MA, 1998.
- [25] Pagé, T.; Guy, C.; Vigneron, S. Proc. 4th Int. Conf. on Characterization and Control of Odors and VOCs, Montreal, 1997; pp. 167-181.

5.9 About the Authors

Guillaume Hudon is a graduate student in the Chemical Engineering Department at Ecole Polytechnique de Montréal in Montréal, QC, Canada. Dr. Christophe Guy is a Professor and Head of the Chemical Engineering Department at Ecole Polytechnique de Montréal. Dr. Jacques Hermia is a Professor and Head of the Unité des Procédés at the Université Catholique de Louvain in Louvain-la-Neuve, Belgium. Correspondence should be addressed to Dr. Guy at tel: 514-340-4711 ext. 4818; fax: 514-340-4159; email: Christophe.Guy@mail.polymtl.ca.

Table 5.1 – Concentration and perceived odor intensity levels for the odorous compounds used in the study.

Level	n-Butanol			Acetone			Ethyl mercaptan		
	Conc. (ppmv) Liquid	Vapor*	Odor Intensity	Conc. (ppmv) Liquid	Vapor*	Odor Intensity	Conc. (ppbv) Liquid	Vapor*	Odor Intensity
1	46.0	0.7	0.86	374.9	141.3	1.81	0.4	0.1	1.24
2	680.0	9.5	6.09	2493.8	939.3	8.06	2.3	0.4	6.81
3	4081.8	57.1	18.84	9901.0	3715.4	25.49	9.7	1.5	15.05

* Vapor phase in equilibrium with the liquid phase at 22.5°C.

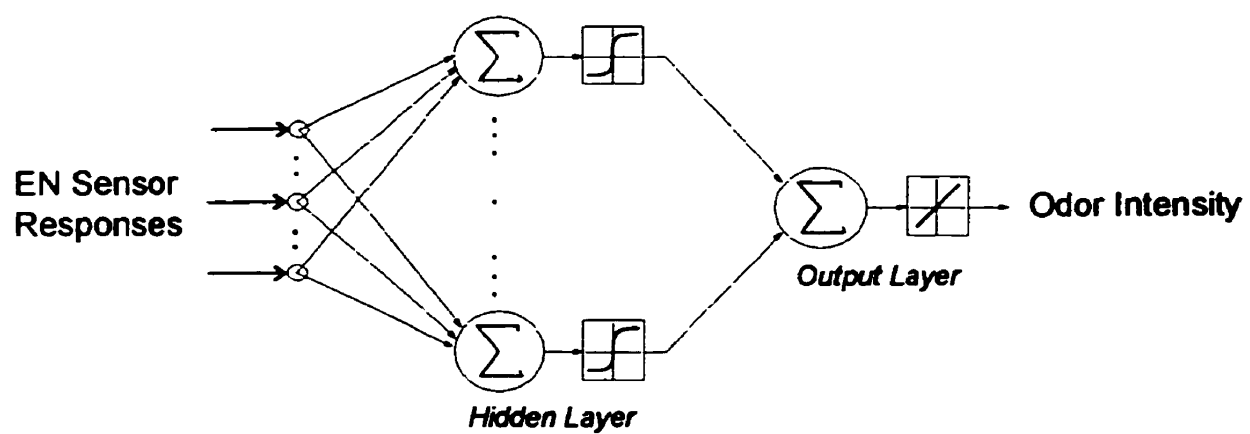


Figure 5.1 – Neural network structure. The inputs are the EN sensor responses and the output is the odor intensity.

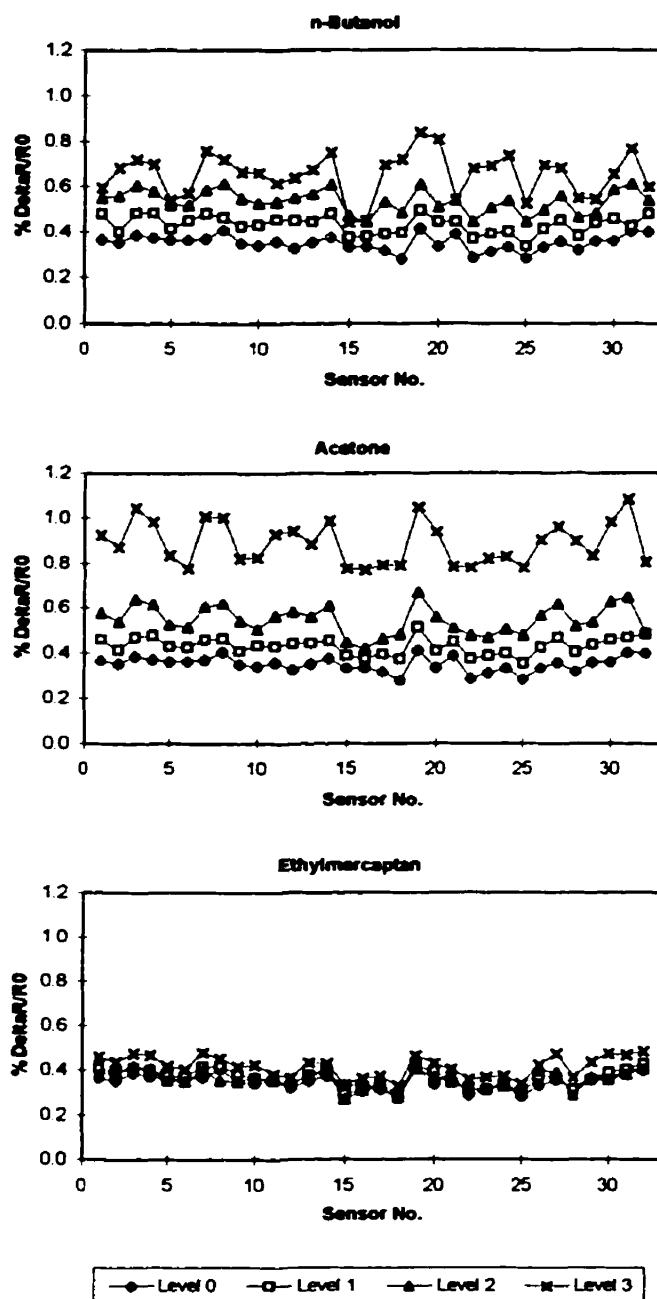


Figure 5.2 – Odor profiles obtained for the three odorous compounds with the Aromascan EN.

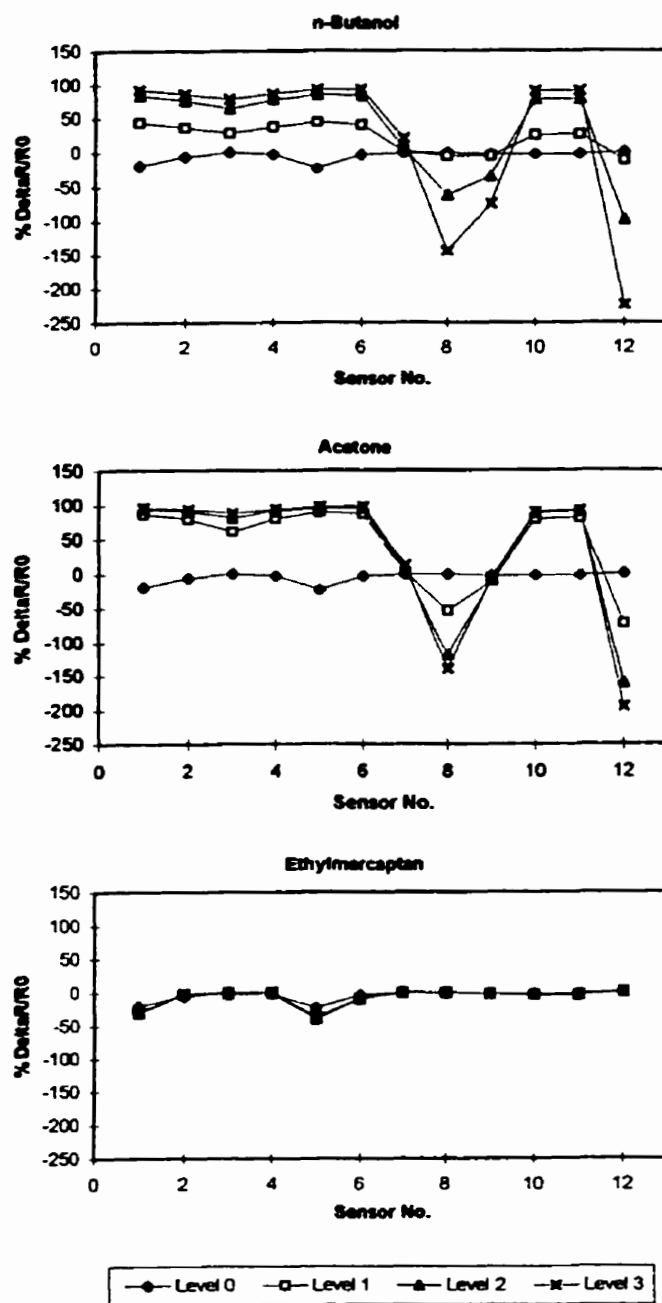


Figure 5.3 – Odor profiles obtained for the three odorous compounds with the Alpha M.O.S. EN.

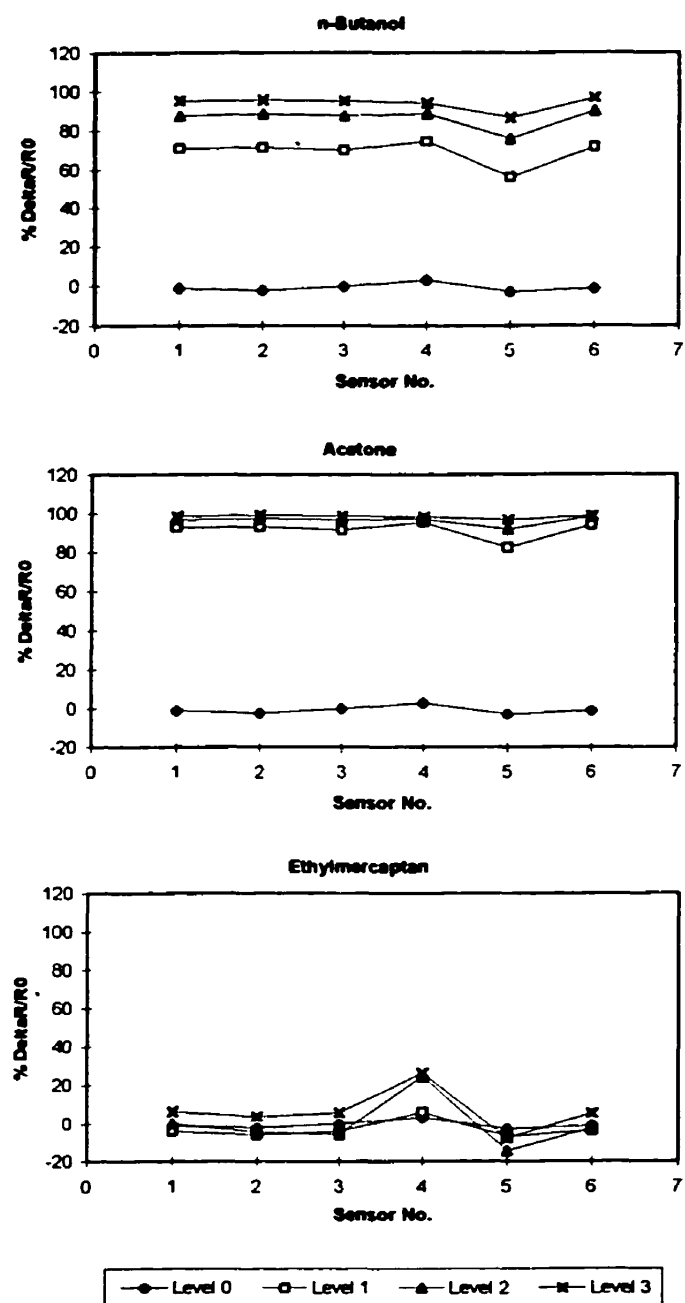


Figure 5.4 – Odor profiles obtained for the three odorous compounds with the experimental EN.

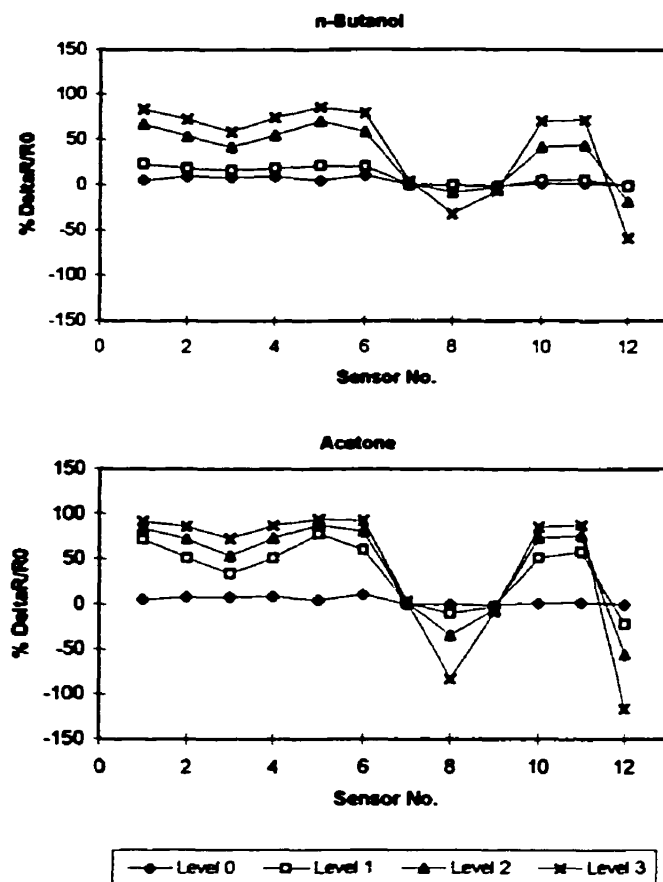


Figure 5.5. – Odor profiles obtained for the three odorous compounds with the Alpha M.O.S. EN after dilution.

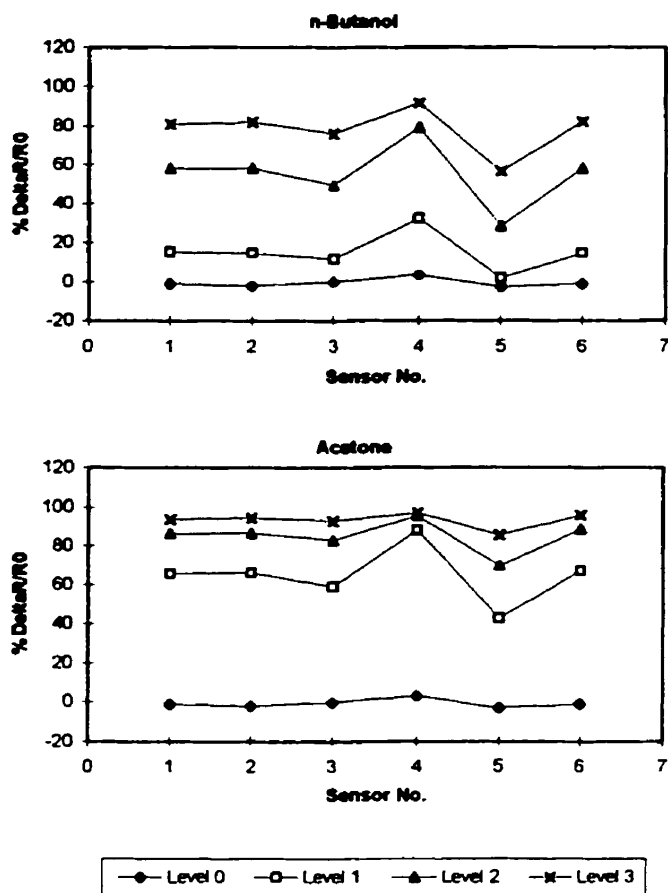


Figure 5.6 – Odor profiles obtained for the three odorous compounds with the experimental EN after dilution.

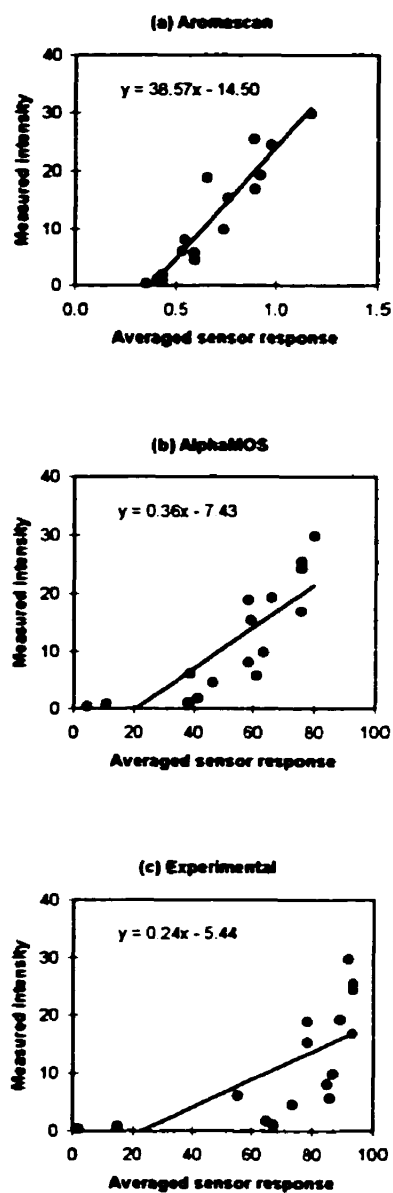


Figure 5.7 – Relationship between odor intensity measured by sensory analysis and averaged sensor response of EN for mixtures of n-butanol and acetone. Data for Aromascan (a), Alpha M.O.S. (b) and experimental (c) instruments.

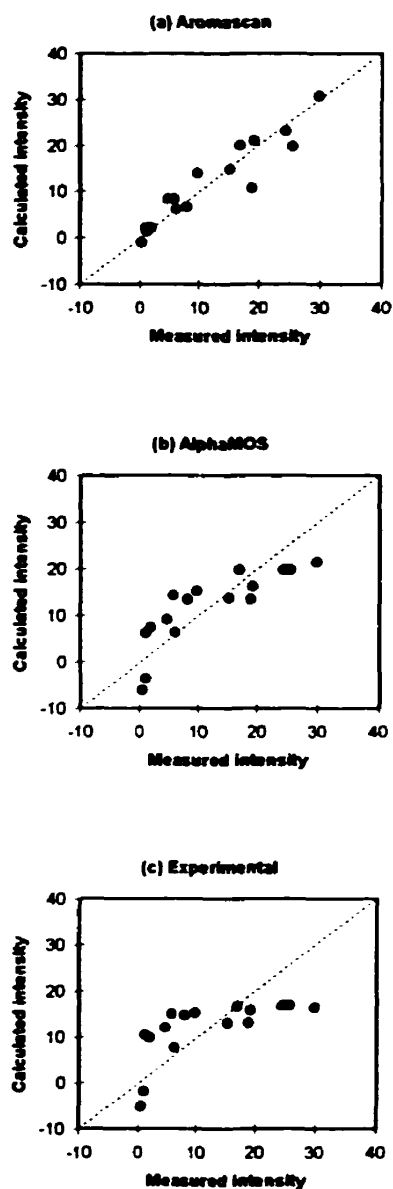


Figure 5.8 – Odor intensity calculated using the linear regression equation derived from the averaged EN sensor response plotted against measured odor intensity by sensory analysis. Data for Aromascan (a), Alpha M.O.S. (b) and experimental (c) instruments.

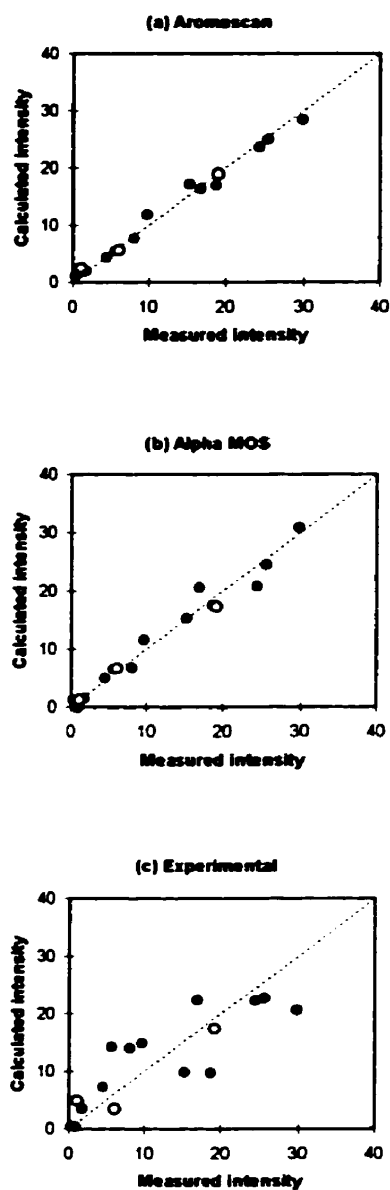


Figure 5.9 – Odor intensity calculated using the ANN plotted against measured odor intensity by sensory analysis. The filled circles represent training data points, and the open circles represent validation data points. Data for Aromascan (a), Alpha M.O.S. (b) and experimental (c) instruments.

CONCLUSION

Le but de ce projet était de développer de nouvelles méthodes de quantification des odeurs applicables à des mélanges de composés odorants. Deux approches ont été élaborées et évaluées, soient :

1. Quantifier l'odeur d'un mélange odorant multi-composants sur la base de sa composition chimique à l'aide de RNA.
2. Quantifier l'odeur d'un mélange odorant multi-composants sur la base de la réponse des capteurs d'un nez électronique à l'aide de RNA.

Des mélanges binaires et ternaires formés de trois composés odorants (acétone, n-butanol et éthyl mercaptan) ont été utilisés pour tester les performances des méthodes proposées.

La faisabilité d'utiliser les RNA pour modéliser les interactions d'intensité au sein de mélanges odorants simples a été démontrée dans cette étude. En effet, les RNA développés permettent de prédire avec précision l'intensité odorante des mélanges binaires et ternaires étudiés. Cette approche a également été comparée à la combinaison du modèle de Stevens et du modèle vectoriel afin de prédire l'intensité odorante. Les résultats obtenus avec les deux méthodes sont comparables pour les mélanges binaires, mais l'approche RNA s'est révélée beaucoup plus appropriée pour les mélanges ternaires. Ces résultats permettent de conclure que la quantification de l'odeur associée à un mélange multi-composants sur la base de sa composition chimique à l'aide d'un RNA est chose possible.

En ce qui a trait à l'utilisation du nez électronique comme instrument de quantification des odeurs, il a tout d'abord été constaté que les réponses des capteurs à des échantillons

d'intensité odorante équivalentes peuvent être très différentes dépendamment de la nature des composés présents. De plus, il a été observé que des différences de sensibilité importantes existent entre les types de capteurs employés; les capteurs de type oxydes métalliques s'étant avérés beaucoup plus sensibles que les capteurs de type polymères conducteurs pour les composés utilisés dans cette étude. Les mesures effectuées sur des mélanges binaires acétone/n-butanol à l'aide des nez électroniques ont permis de démontrer qu'une régression linéaire entre l'intensité odorante et la moyenne des réponses des capteurs était appropriée pour représenter la relation entre l'intensité odorante et la mesure d'un nez électronique dans le cas de capteurs de type polymères conducteurs, mais qu'elle était inadéquate pour les capteurs de type oxydes métalliques. Il a aussi été montré que des RNA peuvent être entraînés à prédire avec précision l'intensité odorante de mélanges binaires sur la base des réponses de nez électroniques commerciaux. De façon générale, il peut donc être conclu que la quantification de l'odeur d'un mélange odorant multi-composants sur la base de la réponse des capteurs d'un nez électronique à l'aide de RNA est possible dans le cas de mélanges simples en autant que les capteurs utilisés soient sensibles aux composés odorants présents.

De par la nature des objectifs qui y étaient associés, ce projet se voulait en grande partie un travail exploratoire. Les conclusions qui ont pu en être tirées étant encourageantes, les deux nouvelles approches de quantification des odeurs qui ont été proposées méritent manifestement d'être étudiées plus à fond. À cet égard, certaines recommandations peuvent être formulées.

Tout d'abord, en ce qui concerne la quantification de l'odeur sur la base de la composition chimique, la principale recommandation consiste à tester la procédure proposée pour des mélanges complexes, plus représentatifs des odeurs environnementales. Il serait fondamental de déterminer l'impact de la complexité du mélange sur le nombre de points expérimentaux requis pour obtenir un entraînement satisfaisant du RNA. Dans le cas de mélanges comptant un grand nombre de composés

odorants, il serait également intéressant d'évaluer la possibilité de regrouper les composés par familles chimiques de façon à réduire le nombre de variables d'entrée des RNA.

Par ailleurs, en ce qui concerne l'utilisation du nez électronique comme instrument de mesure pour quantifier les odeurs, la même principale recommandation s'applique également, c'est-à-dire d'étudier la faisabilité de la méthode pour des mélanges odorants complexes. Une deuxième recommandation porte sur le choix du modèle utilisé pour représenter la réponse des capteurs. Dans cette étude, le pourcentage de variation de résistance des capteurs a été employé. Or, d'autres possibilités existent : résistance maximale en présence du gaz odorant, taux de variation de la résistance, résistance à un temps précis, etc. Il serait donc pertinent d'évaluer si l'utilisation de ces autres modèles (ou de combinaisons de ceux-ci) comme variables d'entrée des RNA permettrait d'améliorer les prédictions réalisées.

Étant donné que le nez électronique est un appareil de développement relativement récent, plusieurs améliorations sont encore possibles, particulièrement au niveau des capteurs. Sensibilité, reproductibilité, longévité et stabilité des capteurs sont tous des aspects qui sont en constante amélioration. Il est donc certain que l'application considérée bénéficiera de ces développements. Il serait cependant utile de comparer les divers types de capteurs actuellement disponibles et de déterminer ceux qui seraient les plus appropriés pour des applications environnementales. De plus, il serait essentiel d'étudier l'impact des conditions environnementales (humidité et température) sur les performances de ces capteurs.

Une recommandation supplémentaire, valable pour les deux approches proposées, serait de tester les approches proposées pour le cas d'échantillons odorants prélevés directement dans l'environnement.

Les RNA qui ont été développés dans le cadre de ce projet étaient basés sur une architecture et un algorithme d'apprentissage adaptés aux problèmes considérés. D'après les résultats obtenus, il semble peu probable que de grandes améliorations puissent être apportées en ce sens dans le cas d'applications à des mélanges odorants simples tels que ceux étudiés. Par contre, il serait pertinent de développer une procédure permettant de guider le choix du nombre de couches et de neurones par couche devant être utilisés pour obtenir un rendement optimal des réseaux. De plus, il serait intéressant d'étudier l'impact de la répartition des données expérimentales (ensemble de données d'apprentissage versus ensemble de données de validation) sur les performances de prédiction des réseaux. Dans le cas de mélanges plus complexes, un progrès majeur serait également de rendre les réseaux évolutifs, c'est-à-dire de bâtir un algorithme qui permettrait d'améliorer les performances au fur et à mesure que des mesures deviennent disponibles. Finalement, en ce qui concerne l'analyse des résultats de prédiction obtenus avec les RNA, il serait judicieux de réaliser des tests de Fischer sur les données, de manière à comparer la variabilité des valeurs mesurées par rapport aux écarts de prédiction des modèles.

RÉFÉRENCES

AFNOR NF X 43-101 (1986). Qualité de l'air - Méthode de mesurage de l'odeur d'un effluent gazeux. Détermination du facteur de dilution au seuil de perception. France.

AFNOR NF X 43-103 (1996). Qualité de l'air. Mesurage olfactométrique – Mesurage de l'odeur d'un effluent gazeux - Méthodes supraliminaires. France.

AIHA (1989) Odor thresholds for chemicals with established occupational health standards. American Industrial Hygiene Association.

ALPHA M.O.S. Application Note N°17. Identification of industrial and agricultural odor sources; evaluation of VOC filtration systems by an electronic nose. Alpha M.O.S. SA.

ALPHA M.O.S. (1996). Operating Manual. FOX 2000 - FOX 3000 - FOX. 4000 Electronic nose. Alpha M.O.S. SA.

AROMASCAN (1996). Software and operators manual. Aromascan plc.

ASPEN PLUS (1994). User Guide. Release 9. Aspen Technology, Inc.

ASTM E544-75 (1997). Standard practices for referencing suprathreshold odor intensity. American Society for Testing Materials, 1998 Annual Book of ASTM Standards, Philadelphie (USA).

ASTM E679-91 (1997). Standard practices for determination of odor and taste thresholds by forced-choice ascending concentration series method of limits. American

Society for Testing Materials, 1998 Annual Book of ASTM Standards, Philadelphie (USA).

ASTM E1432-91 (1997). Standard practice for defining and calculating individual and group sensory threshold from forced-choice data sets of intermediate size. American Society for Testing Materials, 1998 Annual Book of ASTM Standards, Philadelphie (USA).

AXEL, R. (1995). De la molécule à l'odeur. Pour la science, 218, 60-65.

BERGLUND, B (1974). Quantitative and qualitative analysis of industrial odors with human observers. Annals of the New York Academy of Sciences, 237, 35-51.

BERGLUND, B., BERGLUND, U. et LINDVALL, T. (1976). Psychological processing of odor mixtures. Psychological Review, 83 (6), 432-441.

BERGLUND, B., BERGLUND, U., LINDVALL, T. et SVENSSON, L.T. (1973). A quantitative principle of perceived intensity summation in odor mixtures. Journal of Experimental Psychology, 100 (1), 29-38.

BERGLUND, B. et LINDVALL, T. (1982). Olfaction. The nose, D.F. Proctor et I. Andersen, Elsevier Biomedical Press, 279-305.

BERGLUND, B. et OLSSON, M.J. (1993) a. Odor-intensity interaction in binary and ternary mixtures. Perception & Psychophysics, 53 (5), 475-482.

BERGLUND, B. et OLSSON, M.J. (1993) b. Odor intensity interaction in binary mixtures. Journal of Experimental Psychology: Human Perception and Performance, 19 (2), 302-314.

BLISS, P.J., SCHULTZ, T., SENGER, T. et KAYE, B. (1996). Odour measurement – factors affecting olfactometry panel performance. *Water Science Technology*, 34 (3-4), 549-556.

BYFIELD, M.P. et MAY, I.P. (1996). Olfactory sensor array systems : the electronic nose. *GEC Journal of Research*, 13(1), 17-27.

CAIN, W.S. (1969). Odor intensity: differences in the exponent of the psychophysical function. *Perception & Psychophysics*, 6 (6A), 349-354.

CAIN, W.S. (1975). Odor intensity: mixtures and masking. *Chemical Senses and Flavor*, 1, 339-352.

CAIN, W.S. (1980). The case against threshold measurement of environmental odors. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 30 (12), 1295-1296.

CAIN, W.S. et DREXLER, M. (1974). Scope and evaluation of odor counteraction and masking. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 237, 427-439.

CAIN, W.S. et MOSKOWITZ, H.R. (1974). Psychophysical scaling of odors. *Human Responses to environmental odors*. A. Turk, J.W. Johnston Jr. et D.G. Moulton. Academic Press, 1-32.

CARLSON, E.C. (1996). Don't gamble with physical properties for simulations. *Chemical Engineering Progress*, 92 (10), 35-46.

CARUANA, C.M. (1998). New odor-control techniques get an airing. *Chemical Engineering Progress*, 94 (3), 11-14.

CEN TC264 WG2 (1997). Determination of odour concentration by dynamic olfactometry. European Committee for Standardisation. Draft prEN.

CHA, S.S. (1998). Sensory test methods. Odor and VOC Control Handbook, H. J. Rafson, McGraw-Hill, 4.16-4.32.

CHASTRETTE, M., THOMAS-DANGUIN, T. et RALLET, E. (1998). Modelling the human olfactory stimulus-response function. Chemical Senses, 23, 181-196.

DEMUTH, H. et BEALE, M. (1998). Neural network toolbox user's guide, The Mathworks.

DORTMUND DATABANK (1995), VLE Data, University of Dortmund, Germany.

DRAVNIEKS, A. et JARKE, F. (1980). Odor threshold measurement by dynamic olfactometry: significant operational variables. Journal of the Air Pollution Control Association, 30 (12), 1284-1289.

DRAVNIEKS, A., SCHMIDTSDORFF, W., MEILGAARD, M. (1980). Odor thresholds by forced-choice dynamic triangle olfactometry: reproductibility and methods of calculation. Journal of the Air Pollution Control Association, 36, 900-905.

DUCHAMP, A., JOURDAN, F. et GERVAIS, R. (1991). Anatomophysiologie et mécanismes de l'olfaction. Odeurs et désodorisation dans l'environnement, G. Martin et P. Laffort, Tec & Doc – Lavoisier, 1-24.

ENGEL, T. (1982). The perception of odors. Academic Press.

FIGARO (1997). Figaro gas sensors. 1-Series 8 Series. Products Catalogue 1. FIGARO ENGINEERING INC.

FRIJTERS, J.E.R. (1987). Psychophysical models for mixtures of tastants and mixtures of odorants. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 510, 67-78.

FRIJTERS, J.E.R. et OUDE OPHUIS, P.A.M. (1983). The construction of psychophysical power functions for the sweetness of equiratio sugar mixtures. *Perception*, 12, 753-767.

GARDNER, J.W. et BARTLETT, P.N. (1994). A brief history of electronic nose. *Sensors and Actuators B*, 18-19, 211-220.

GARDNER, J.W., HINES, E.L. et PANG, C. (1996). Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition : self-organising adaptive resonance techniques. *Measurement+Control*, 29, 172-178.

GÖPEL, W. et WEISS, T. (1998). Design for smelling. *IEEE Spectrum*, Sept. 98, 32-33.

GUADAGNI, D.G., BUTTERY, R.G., OKANO, S. et BURR, H.K. (1963). Additive effect of subthreshold concentrations of some organic compounds associated with food aromas. *Nature*, 200, 1288-1289.

HAGAN, M.T., DEMUTH, H.B. ET BEALE, M. (1996). *Neural network design*. PWS Publishing Company.

HALL, G. et ANDERSSON, J. (1983). Volatile fat oxidation products I. Determination of odour threshold and odour intensity functions by dynamic olfactometry. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 16, 354-361.

HAMAUZU, Y. (1969). Odor perception measurement by the use of odorless room. Sangyo Kogai, 5, 718-723.

HASHEM, S., KELLER, P.E., KANGAS, L.J. et KOUZES, R.T. (1995). Electronic noses and their applications in environmental monitoring. Applications of neural networks in environment, energy, and health. Proceedings of the 1995 Workshop on Environmental and Energy Applications of Neural Networks. P.E. Keller, S. Hashem, L.J. Kangas et R.T. Kouzes, Progress in Neural Processing, (5), World Scientific, 74-81.

HASSOUN, M.H. (1995). Fundamentals of artificial neural networks, The MIT Press.

HAYKIN, S. (1994). Neural network: a comprehensive foundation. Prentice-Hall.

HERMIA, J. et VIGNERON, S. (1994). Odours metrology and industrial olfactometry. Characterization and control of odours and VOC in the process industries, S. Vigneron, J. Hermia et J. Chaouki, Elsevier Science B.V., 77-89.

HIGUCHI, T. et KONOSUKE, N. (1996). Analysis of data measured by the triangular odor bag method. Odors: indoor and environmental air, Air & Waste Management Association, 181-192.

HOBBS, P.J., MISSELBROOK, B. et PAIN, B.F. (1995). Assessment of odours from livestock wastes by a photoionization detector, an electronic nose, olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Agricultural Engineering Research, 60, 137-144.

HONG, H.-K., SHIN, H.W., YUN, D.H., KIM, S.R., KWON, C.H., LEE, K. et MORIIZUMI, T. (1996). Electronic nose system with micro gas sensor array. *Sensors and Actuators B*, 35-36, 338-341.

JIANG, J.K. (1996). Concentration measurement by dynamic olfactometer. *Water Environment & Technology*, June 1996, 55-58.

KÖSTER, E.P. (1991). Méthodes d'évaluation psychophysique dans l'étude de l'environnement. . Odeurs et désodorisation dans l'environnement, G. Martin et P. Laffort, Tec & Doc – Lavoisier, 25-60.

KRESS-ROGERS, E. (1997). Handbook of biosensors and electronic noses. CRC Press Inc.

LAFFORT, P. (1994). Aspects of the olfactory information. Characterization and control of odours and VOC in the process industries, S. Vigneron, J. Hermia et J. Chaouki, Elsevier Science B.V., 61-75.

LAFFORT, P. (1989). Models for describing intensity interactions in odor mixtures: a reappraisal. Perception of complex smells and tastes, D.G. Laing, W.S. Cain, R.L. McBride et B.W. Ache, Academic Press, 205-223.

LAFFORT, P. (1991). Synergie et inhibition en olfaction. Odeurs et désodorisation dans l'environnement, G. Martin et P. Laffort, Tec & Doc – Lavoisier, 169-194.

LAFFORT, P. et DRAVNIEKS, A. (1973). An approach to a physico-chemical model of olfactory stimulation in vertebrates by single compounds. *Journal of theoretical Biology*, 38, 335-345.

LAFFORT, P. et DRAVNIEKS, A. (1982). Several models of suprathreshold quantitative olfactory interaction in humans applied to binary, ternary and quaternary mixtures. *Chemical Senses*, 7 (2), 153-175.

LAING, D.G., ANDREW, E. et BEST, J. (1993). Perceptual characteristics of binary, trinary, and quaternary odor mixtures consisting of unpleasant constituents. *Physiology & Behavior*, 56 (1), 81-93.

LAING, D.G., PANHUBER, H., WILLCOX, M.E. et PITTMAN, E.A. (1984). Quality and Intensity of binary odor mixtures. *Physiology & Behavior*, 33, 309-319.

LAING, D.G. et WILCOX, M.E. (1983). Perception of components in binary odor mixtures. *Chemical Senses*, 7, 249-264.

LE CLOIREC, P. et PERRIN, M. (1991). Métrologie et échantillonnage. Odeurs et désodorisation dans l'environnement, G. Martin et P. Laffort, Tec & Doc – Lavoisier, 247-264.

MARTIN, G. (1991). Propriétés physico-chimiques des produits odorants. solubilisation. Odeurs et désodorisation dans l'environnement, G. Martin et P. Laffort, Tec & Doc – Lavoisier, 79-96.

MATERNOVA, J., NICOLAS, J., ANDRÉ, P. et VIGNERON, S. (1996). Odours identification in the environment by means of mathematical methods. *Odours & VOC's Journal*, 1 (4), 338-341.

MISSELBROOK, T.H., HOBBS, P.J. et PERSAUD, K.C. (1997). Use of an electronic nose to measure odour concentration following application of cattle slurry to grasland. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 66, 213-220.

MONCRIEFF, R.W. (1967). *The chemical senses* (3rd ed.). Leonard Hill.

MOSKOWITZ, H.R. et BARBE, C.D. (1977). Profiling of odor components and their mixtures. *Sensory Processes*, 1, 212-226.

MOSKOWITZ, H.R., DRAVNIKS, A., CAIN, W.S. et TURK, A. (1974). Standardized procedures for expressing odor intensity. *Chemical Senses and Flavors*, 1, 235-237.

NAGLE, H.T., GUTIERREZ-OSUNA, R. et SCHIFFMAN, S.S. (1998). The how and why of electronic noses. *IEEE Spectrum*, Sept. 98, 22-34.

O'BRIEN, M., DUFFEE, R.A. et OSTOJIC, N. (1996). Effect of sample flow rate in the determination of odor thresholds. *Odors: indoor and environmental air*, Air & Waste Management Association, 261-267.

OSTOJIC, N. et O'BRIEN M. (1996). Measurement of odors – with a nose or without. *Odors: indoor and environmental air*, Air & Waste Management Association, 87-95.

PATTE, F. et LAFFORT, P. (1979). An alternative model of olfactory quantitative interaction in binary mixtures. *Chemical Senses and Flavour*, 4 (4), 267-274.

PERSAUD, K.C., KHAFFAF, S.M., PAYNE, J.S., PISANELLI, A.M., LEE, D.-H. et BYUN, H.-G. (1996). Sensor array techniques for mimicking the mammalian olfactory system. *Sensors and Actuators B*, 35-36, 267-273.

PROKOP, W.H. (1992). *Odors. Air pollution Engineering Manual*. A. J. Buonicore, Air & Waste Management Association, Van Nostrand Reinhold, 147-154.

SCHIFFMAN, S., NAGLE, H.T., GUTIERREZ, R. et HO, H.T. (1998). Development of a testing protocol using an electronic nose to evaluate methods for odor remediation. Tech Talk, 3 (1).

SCHULZ, T.J. et VAN HARREVELD, A.P. (1996). International moves towards standardisation of odour measurement using olfactometry. Water Science Technology, 34 (3-4), 541-547.

SCHUTTE, L. (1985). A new model for describing interactions in odour mixtures. Progress in Flavour Research, J. Adda, Elsevier Science Publishers B.V., 3-13.

SEADER, J.D. et HENLEY, E.J. (1998). Separation process principles. John Wiley & Sons.

SINGH, S., HINES, E.L. et GARDNER, J.W. (1996). Fuzzy neural computing of coffee and tainted-water data from an electronic nose. Sensors and Actuators B, 30, 185-190.

STRASSBURGER, K.J. (1997). A smelling technology. Chemtech, Dec. 97, 18-24.

STUETZ, R.M., FENNER, R.A. et ENGIN, G. (1999). Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry. Water Research, 33 (2), 453-461.

TURK, A., SWITALA, E.D. et THOMAS, S.H. (1980). Suprathreshold odor measurements by dynamic olfactometry : principles and practice. Journal of the Air Pollution Control Association, 1289-1294.

VAN HARREVELD, A.P. et HEERES, P. (1997). European interlaboratory comparison of olfactometry – overall results and implications. 4^e Congrès International sur la caractérisation et le contrôle des émissions d'odeurs et de COV, Montréal, 20-22 Octobre 1997, 359-369.

VANKEERBERGEN, A. (1994). Possible approaches towards regulating odoriferous emissions. Characterization and control of odours and VOC in the process industries, S. Vigneron, J. Hermia et J. Chaouki, Elsevier Science B.V., 49-59.

VDI 3881, part 1-4 (1986). Olfactometry. Odour threshold determination. Fundamentals. Germany.

WALPOT, J.I. (1994). TNO experience with olfactometry. Characterization and control of odours and VOC in the process industries, S. Vigneron, J. Hermia et J. Chaouki, Elsevier Science B.V., 119-125.

ZWOBADA, J. (1996). Arômes : la science par le bout du nez. Eurêka, 5, 24-28

ANNEXE

Cette annexe contient les données brutes des analyses sensorielles. Les cinq sujets sont représentés par les lettres A, B, C, D et E.

1. Le tableau suivant présente les résultats d'évaluation directe de l'intensité odorante des 8 dilutions de n-butanol formant l'échelle de référence (voir tableau 3.4 pour la numérotation des dilutions et section 3.2.5 pour la description de la méthode).

Dilutions	Sujet A			
0	0	0	0	0
1	0	0	0	1
2	1	1	2	2
3	5	5	10	7
4	10	10	10	10
5	20	15	15	20
6	35	50	60	70
7	100	70	100	100
Dilutions	Sujet B			
0	0	0	0	0
1	1	0.5	1	1
2	2	2	2	2
3	2	7	7	3
4	10	10	10	10
5	15	17	16	20
6	20	30	20	20
7	30	40	40	30
Dilutions	Sujet C			
0	0	0	0	0
1	4	2	3	1
2	6	5	5	3

3	6	9	8	6
4	10	10	10	10
5	11	11	12	12
6	16	15	15	16
7	22	18	18	19
Dilutions	Sujet D			
0	0	3	0	0
1	1	1	1	0.5
2	2	3	4	3
3	3	0	7	4
4	10	10	10	10
5	50	30	30	40
6	100	100	50	150
7	200	200	200	200
Dilutions	Sujet E			
0	0	0	2	5
1	0	2	2	2
2	2	5	5	2
3	10	5	5	10
4	10	10	10	10
5	50	50	20	30
6	100	70	30	50
7	150	100	100	100

2. Le tableau suivant présente les résultats d'évaluation des niveaux d'intensité odorante pour l'acétone (voir tableau 3.5 et section 3.2.6). Chaque résultat correspond à la position indiquée par le sujet dans l'échelle de n-butanol.

Niveaux	Sujet A			
1	1	1	1	1
2	1.5	1	1.5	2.5
3	3	3	4	3
4	5	5	6	5.5

5	7	7	7	6.5
Niveaux	Sujet B			
1	0.5	0.5	1	1
2	1	3	2	2
3	2	4	3	4
4	5	5.5	5	5
5	7	7	6	6
Niveaux	Sujet C			
1	1	0.5	0	0
2	1	0.5	0	1
3	4	3.5	2.5	1
4	5	5.5	4.4	3.5
5	6	6	5.5	4.5
Niveaux	Sujet D			
1	2.5	1.5	3	1.5
2	3.5	3.5	1	2.5
3	3.5	3.5	4.5	2
4	5	5.5	6	5.5
5	6.5	7	7	7
Niveaux	Sujet E			
1	2	1	3	3
2	2.5	4	2	2.5
3	3	4	4.5	4.5
4	5	6	6	6
5	7	6	6	6.5

3. Le tableau suivant présente les résultats d'évaluation des niveaux d'intensité odorante pour l'éthyl-mercaptan (voir tableau 3.5 et section 3.2.6). Chaque résultat correspond à la position indiquée par le sujet dans l'échelle de n-butanol.

Niveaux	Sujet A			
1	1	1	1	0.5
2	1	1	2.5	1.5

3	3	3	1.5	2
4	5	5	4	4
5	7	7	6.5	6
Niveaux	Sujet B			
1	1.5	1	0.5	0.5
2	2	2.5	1	2.5
3	5	2.5	2.5	2.5
4	6	5	4	3.5
5	7	7	5	5.5
Niveaux	Sujet C			
1	3	1	1	0
2	2	1.5	0.5	0
3	4	3	1	1
4	5.5	3	1	1
5	6	6	3	3.5
Niveaux	Sujet D			
1	1.5	1.5	1.5	1.5
2	3.5	3.5	4	3.5
3	4.5	4	3.5	4
4	5	5	4.5	5.5
5	6.5	7	5	5.5
Niveaux	Sujet E			
1	1	1	1.5	1
2	2	2	1.5	1.5
3	3	4	3.5	1
4	4	5	1	3
5	6.5	6.5	4.5	5.5

4. Le tableau suivant présente les résultats d'évaluation des niveaux d'intensité odorante pour les 64 points expérimentaux (voir tableau 3.3 et section 3.2). Chaque résultat correspond à la position indiquée par le sujet dans l'échelle de n-butanol.

No.	A		B		C		D		E	
1	0	0	1	0.5	0	0	0.5	0	1	1
2	1	1	1.5	1	3	1	1.5	1.5	1	1
3	3	3	5	2.5	4	3	4.5	4	3	4
4	5	5	6	5	5.5	4	5	5	4	5
5	1	1	0.5	0.5	1	0.5	2.5	1.5	2	1
6	0.5	0	1	0.5	1	0	0	0	1	1
7	2	1.5	1	1	2	2	1.5	2	3.5	3.5
8	3.5	4.5	2.5	2.5	3	3.5	2.5	3.5	3	4.5
9	3	3	2	4	4	3.5	3.5	3.5	3	4
10	4.5	3.5	4	3.5	2	2.5	4	2.5	5	4.5
11	4	4.5	3.5	2.5	2.5	3	3	2.5	4	4
12	4.5	4.5	2.5	3	3.5	3.5	3.5	3.5	4.5	4.5
13	5	5	5	5.5	5	5.5	5	5.5	5	6
14	5	5.5	5	4.5	5	5.5	5	5	5.5	5.5
15	5	5.5	5	4	4	4	4	4.5	5.5	5
16	5.5	5	4.5	5	5	4.5	5.5	5.5	6	6
17	1	1	0.5	2	1.5	1.5	0	0	0	0
18	1.5	1.5	1.5	1	2	0	0	3.5	2	0.5
19	2	2	3	2.5	3	2	2	3.5	3	3
20	3.5	4.5	4.5	3	4.5	3.5	4	4	4.5	4.5
21	0.5	1	1	1.5	0	0.5	1	1	1.5	2
22	0.5	1.5	0.5	1	0.5	2	2	2	2	2.5
23	1.5	2.5	1	1	3	3.5	3	2.5	3	3
24	3	3.5	3	2.5	3	4	3.5	4.5	5	4
25	3.5	3.5	1.5	2	3	2.5	3	2	4	3.5

26	3	3	2.5	3	2	2.5	4.5	5	4.5	5
27	3.5	3.5	3	3.5	3	3	4.5	4.5	4	5
28	4.5	3	3.5	3.5	3.5	3.5	5	5	5	5.5
29	4.5	5	4	4	5.5	4	4	4	6	4.5
30	5.5	5	5.5	4	5.5	5	5.5	6	6	6.5
31	6	5.5	4.5	4.5	5	4.5	6	6	5	6.5
32	5.5	5.5	5.5	5	4.5	4.5	6	6.5	5.5	6
33	3	3	3	3.5	3	3	3.5	3	3.5	2
34	2.5	3	2	3	2.5	2	2.5	3	3	3.5
35	3.5	4.5	2	3.5	2.5	3.5	3	4	3.5	4.5
36	4.5	5.5	3.5	3.5	3.5	4.5	4.5	4	4	5
37	2.5	2.5	2.5	2	2	3	3	2	3.5	2.5
38	3.5	3.5	3	3	3	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
39	2.5	3.5	3	2.5	2.5	2.5	4	3	3	3
40	4.5	4.5	3.5	3.5	3.5	4.5	5	4	4	4
41	4.5	3.5	3.5	3.5	4	3	3.5	3	4.5	4.5
42	4.5	4	4	3.5	4.5	4.5	5	5	4.5	4.5
43	4	5	3	4	4.5	4	5.5	5	5	5
44	4.5	4.5	3.5	4	5	3.5	5.5	6	4.5	4
45	6	4.5	4.5	4	5.5	4.5	5	5	5.5	6.5
46	5	5.5	5	4	5.5	5	6	6	6	5.5
47	5.5	6	5	5	4.5	4.5	6	6	6.5	6
48	6	5.5	4	4	4.5	4.5	6	6	5	6.5
49	5	5	4.5	4.5	4	5.5	5	5	5	5
50	3.5	4.5	4.5	4.5	5	4.5	5	5.5	5	5.5

51	4.5	4	5	4	4.5	4.5	5	5	3.5	5
52	4.5	5	5	4.5	5	5	5	5	5.5	5
53	5	4	4	4	4.5	5	5	5	4.5	4
54	4.5	5	4	4	4	4.5	5	5	5	3.5
55	5	5	4.5	4	4	4.5	4.5	5	4.5	4
56	5.5	4.5	4.5	4	4.5	4.5	5.5	6	5	4.5
57	4.5	4.5	5	4.5	4.5	4.5	5	5	6	5
58	5.5	5.5	5.5	5	4	5	5	5.5	5	5.5
59	5	5	4.5	4.5	4.5	4.5	5.5	5	4.5	5
60	5.5	5.5	4.5	5	5	5	5.5	6	6	5.5
61	6	6	5.5	5.5	5.5	5.5	5	5	6.5	5
62	6.5	6	5.5	5	5.5	5.5	6	6	6.5	5.5
63	6	6	5.5	4.5	5.5	5.5	6	6.5	5.5	6
64	6.5	6	6	5.5	5.5	5.5	6.5	6	5.5	6

Note sur la variabilité des mesures d'intensité odorante à l'aide de la méthode d'équivalences olfactives : l'écart-type moyen pour les 64 mesures d'intensité est de 0,62. C'est donc dire qu'en moyenne, l'écart-type sur la mesure est inférieur à une position sur l'échelle de référence employée, ce qui est très acceptable étant donné la nature de la mesure.